



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Opracowanie syntezy nowego gwiazdzistego polieteropoliolu do otrzymywania poliuretanów w oparciu o reakcje modelowe

Author: Justyna Jurek-Suliga

Citation style: Jurek-Suliga Justyna. (2016). Opracowanie syntezy nowego gwiazdzistego polieteropoliolu do otrzymywania poliuretanów w oparciu o reakcje modelowe. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH
INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH

Justyna Jurek-Suliga

*Opracowanie syntezy nowego gwiaździstego polieteropoliolu
do otrzymywania poliuretanów
w oparciu o reakcje modelowe*

Rozprawa doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Zbigniew Grobelny

Katowice 2016

Serdecznie dziękuję
Panu dr hab. inż. Zbigniewowi Grobelnemu,
za pomoc w przygotowywaniu rozprawy doktorskiej
oraz za przekazanie cennej wiedzy

Bardzo dziękuję
Moim Rodzicom
za nieustające wsparcie
oraz trud włożony w wychowanie

Bardzo dziękuję
Mojemu Mężowi
za wiarę we mnie
i ogromne wsparcie

Justyna Jurek-Suliga

Imię i nazwisko autora rozprawy	Justyna Jurek-Suliga
Imię i nazwisko promotora rozprawy	dr hab. inż. Zbigniew Grobelny
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	Informatyki i Nauki o Materiałach
Dziedzina naukowa	Nauki techniczne
Dyscyplina naukowa	Inżynieria materiałowa
Tytuł pracy	Opracowanie syntezy nowego gwiaździstego polieteropoliolu do otrzymywania poliuretanów w oparciu o reakcje modelowe

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłącznej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie us.edu.pl oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

DATA

PODPIS AUTORA

Spis treści

1.	Streszczenie.....	6
2.	Przegląd literatury	9
2.1.	Wstęp	10
2.2.	Polietera liniowe i ich otrzymywanie	13
2.2.1.	Anionowa polimeryzacja tlenków alkilenowych	16
2.2.2.	Polimeryzacja kationowa i kationowo-koordynacyjna.....	26
2.3.	Metody syntezy polieterów rozgałęzionych	32
2.3.1.	Polietera silnie rozgałęzione.....	33
2.3.2.	Polietera gwiaździste.....	38
2.4.	Synteza polieterów usieciowanych	44
2.4.1.	Metody radiacyjne.....	44
2.4.2.	Inne metody syntezy.....	48
2.5.	Oligoetero-poliola jako najważniejsze komponenty do produkcji przemysłowej poliuretanów	50
2.5.1.	Ogólna charakterystyka oligoetero-polioli oraz poliuretanów	51
2.5.2.	Metody syntezy oligoeterodiolu do otrzymywania elastomerów poliuretanowych	55
2.5.3.	Oligoeterotriole jako półprodukty do otrzymywania elastycznych pianek poliuretanowych	59
2.5.4.	Technologia wytwarzania oligoeterodiolu i oligoeterotrioli	61
2.5.4.1.	Synteza katalizowana wodorotlenkiem potasu (KOH).....	62
2.5.4.2.	Zastosowanie do syntezy katalizatorów typu bimetalicznych cyjanków (DMC)..	67
2.5.5.	Oligoeteropoliola do otrzymywania poliuretanów silnie usieciowanych.....	70
3.	Teza pracy	73
4.	Cel pracy	74
5.	Część doświadczalna.....	75
5.1.	Odczynniki	76
5.2.	Synteza inicjatorów i polimeryzacja	77
5.3.	Metody analizy otrzymanych polimerów	87
6.	Wyniki badań i dyskusja	89
6.1.	Reakcje modelowe	90

6.1.1.	Polimeryzacja tlenku propylenu w obecności soli potasowych alkoholi monowodorotlenowych	90
6.1.1.1.	Wpływ budowy alkoholanu aktywowanego ligandem 18-korona-6 na poziom i rodzaj nienasycenia poli(tlenku propylenu)	90
6.1.1.2.	Określenie wpływu ligandu oraz alkoholu na nienasycenie oraz masę molową i dyspersyjność produktów polimeryzacji inicjowanej <i>t</i> -butanolanem potasu	96
6.1.1.3.	Wpływ ligandu oraz rodzaju inicjatora na mechanizm polimeryzacji	107
6.1.2.	Polimeryzacja tlenku propylenu inicjowana solami monopotasowymi glikolu dipropylenowego lub gliceryny aktywowanych ligandem 18-korona-6	115
6.2.	Synteza gwiazdzistych polieteropentoli na drodze polimeryzacji tlenku propylenu	121
6.2.1.	Otrzymanie soli potasowych 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanolu (TKHMCH) aktywowanych ligandem 18-korona-6 jako inicjatorów polimeryzacji	121
6.2.2.	Określenie wpływu wolnych grup hydroksylowych w cząsteczkach inicjatorów na budowę chemiczną, masę molową i dyspersyjność polieteropentoli	122
6.3.	Synteza nowego usieciowanego poliuretanu na bazie wybranego polieterodiolu i polieteropentolu oraz charakterystyka ich właściwości	127
7.	Wnioski	135
8.	Literatura	138
9.	Dorobek naukowy	148

1. Streszczenie

Polieteropoliole stanowią ważną grupę polimerów wytwarzanych w skali przemysłowej jako półprodukty do otrzymywania poliuretanów. Polieterodiole czyli polimery liniowe zawierające dwie grupy hydroksylowe, otrzymuje się głównie w polimeryzacji tlenku propylenu w obecności wodorotlenku potasu KOH oraz glikolu 1,2-propylenowego. W wyniku reakcji z diizocyjanianami otrzymuje się z nich elastomery poliuretanowe, stosowane m.in. w przemyśle obuwniczym oraz do wytwarzania membran do separacji gazów. Polieterotriole i polieterotetrole są polimerami zawierającymi odpowiednio trzy i cztery grupy hydroksylowe, otrzymywanymi w przemyśle w wyniku polimeryzacji tlenku propylenu w obecności wodorotlenku potasu KOH, gliceryny lub pentaerytrytolu. Stanowią one półprodukt do syntezy poliuretanów usieciowanych syntezowanych w reakcji z diizocyjanianami. Giętkie pianki poliuretanowe służą do produkcji materaców, a sztywne pianki poliuretanowe stosowane są w budownictwie oraz w przemyśle motoryzacyjnym. Niektóre poliuretany usieciowane znalazły specjalne zastosowanie, np. w medycynie.

Niniejsza praca składa się z trzech części. W pierwszej części przeprowadzono szereg reakcji modelowych, które pozwoliły na lepsze zrozumienie i optymalizację przebiegu procesu syntezy gwiazdzistego polieteropoliolu, będącego głównym przedmiotem zainteresowania z uwagi na możliwość jego zastosowania do otrzymywania poliuretanów usieciowanych. Zbadano przebieg polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej solami potasowymi kilku wybranych alkoholi monowodorotlenowych o różnej budowie chemicznej, a następnie w charakterze inicjatorów zastosowano sole potasowe wybranych alkoholi z dwoma lub trzema grupami hydroksylowymi. Otrzymane polimery zawierały grupy z podwójnymi wiązaniami, takimi jak allilowe, *cis*-propenylowe, *trans*-propenylowe oraz w jednym przypadku także winylowe. Ich obecność wynikała z reakcji deprotonacji monomeru lub/i eteru koronowego, a także dodanego alkoholu. Stwierdzono, że nienasycenie zależało również od rodzaju inicjatora i było zawarte w przedziale 0.2 – 49.1 %-mol.

W drugiej części pracy zsyntezowano gwiazdziste polieteropentole. Jako inicjator polimeryzacji tlenku propylenu zastosowano sole potasowe 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanolu aktywowane ligandem 18-korona-6, które nie zostały dotychczas opisane w literaturze. Zbadano wpływ wolnych grup hydroksylowych w cząsteczkach inicjatorów na budowę chemiczną, masę molową i dyspersyjność syntezowanych polieteropentoli. Na drodze polimeryzacji anionowej udało się otrzymać nowe polimery gwiazdziste o wysokich masach molowych (12400 - 13200) i niskim udziale podwójnych wiązań.

Trzecia część pracy, ukierunkowana na cele aplikacyjne, dotyczyła syntezy poliuretanu usieciowanego na bazie otrzymanego wcześniej polieteropentolu, a także porównawczo polieterodiolu z polimerycznym diizocyjanianem (pMDI). Określono budowę poliuretanów i określono ich właściwości cieplne metodą FTIR, TGA i DSC. Większą stabilnością termiczną wykazał się poliuretan zsyntezowany z polieteropentolu ze względu na jego większy stopień usieciowania.

The polyether-polyols are one of an important class of polymers produced on an industrial scale as intermediates for the preparation of polyurethanes. Polyether-diols that is, linear polymers having two hydroxyl groups are obtained mainly in the polymerization of propylene oxide in the presence of potassium hydroxide KOH and 1,2-propylene glycol. The reaction with the diisocyanates obtained from these polyurethane elastomers. A polyether-triols and polyether-tetrols are the polymers containing three and four hydroxyl groups, respectively, they are received in the industry by polymerization of propylene oxide in the presence of potassium hydroxide KOH, glycerol or pentaerythritol. They provide a intermediate for the preparation of crosslinked polyurethanes synthesized by the reaction with diisocyanates. Crosslinked polyurethanes used in the production of mattresses and they are also used in the furniture industry, automotive industry, building industry and for special applications, for example medicine.

This work contains three parts. In the first part, several model reactions were made for the better understanding and optimalization of the process of synthesis star-shaped polyether-polyol, which is a major concern because of its applicability to the preparation of crosslinked polyurethanes. The course of the polymerization of propylene oxide initiated with potassium salts of several selected monohydroxyl alcohols with different chemical structure has been examined and then as initiators potassium salts of selected alcohols with two or three hydroxyl groups were used. The polymers obtained contain unsaturation groups with double bonds (allyloxy, *cis*-propenyloxy, *trans*-propenyloxy and in the one case also vinyloxy). Their presence was due to the deprotonation reaction of monomer or/and 18-crown-6 as well as alcohol added. Unsaturation also depends strongly on kind of the initiator (in the range of 0.2 – 49.1 %-mol).

In the second part of this work the star-shaped polyether-pentols were synthesized. As the initiator for the polymerization of propylene oxide potassium salt of 2,2,6,6-tetrakis (hydroxymethyl) cyclohexanol activated ligand, 18-crown-6 was used, which has not been yet described in the literature. The influence of free hydroxyl groups in molecules of initiators on molar masses and dispersities of polyether-pentols obtained has been examined. The high molar masses (12400-13200) of star-shaped polymers obtained by anionic polymerization in this work, have not been described till now in the literature.

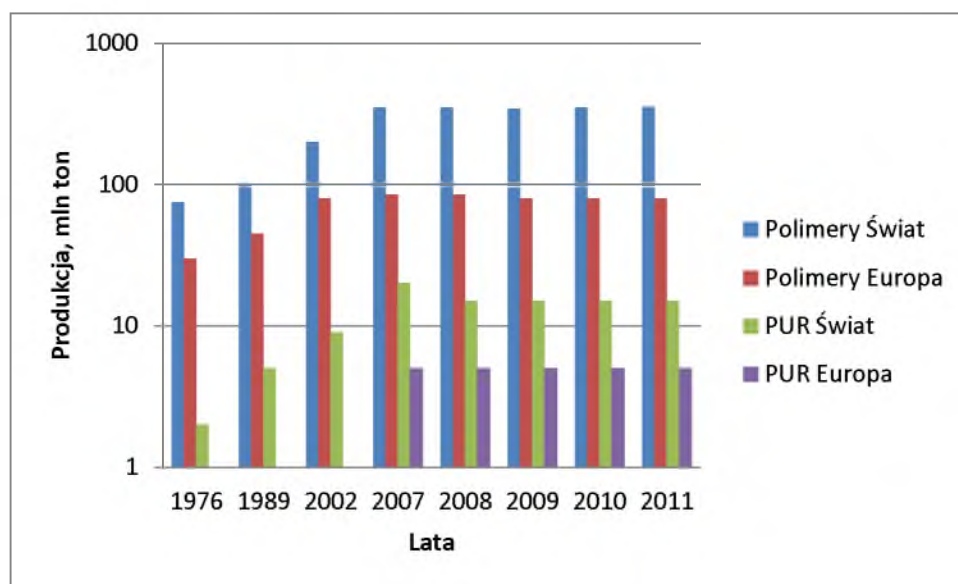
The third part of this work is focused on the application of the synthesized crosslinked polyurethanes on the basis of prepared previously polyether-pentol and, comparatively polyether-diol in the reaction with polymeric diisocyanate, i.e. pMDI. The structure of polyurethanes obtained and their thermal properties have been examined by FTIR, DSC and TGA methods. Polyurethane synthesized with use of polyether-pentol had better thermal stability because of its greater degree of crosslinking.

2. Przegląd literatury

2.1. Wstęp

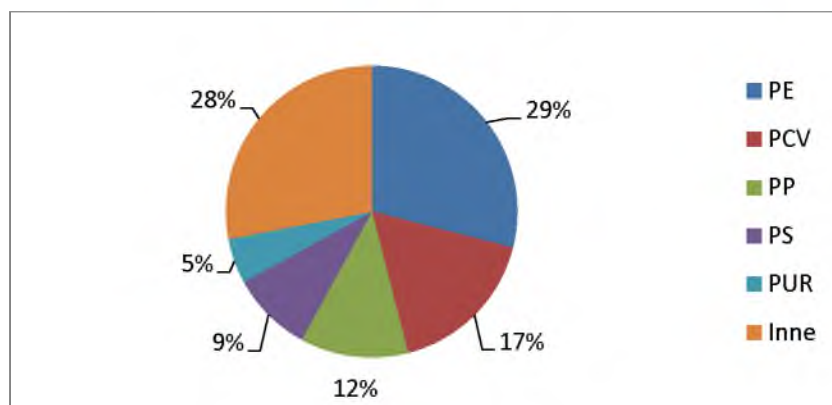
Polimery są wszechobecne, począwszy od tego, że biopolimery takie jak białka i kwasy nukleinowe są składnikiem niezbędnym do życia a skończywszy na polimerach syntetycznych wytwarzanych przemysłowo, z którymi spotykamy się w życiu codziennym. Obuwie, odzież, artykuły gospodarstwa domowego, folie opakowaniowe, a także przemysł motoryzacyjny, konstrukcyjny, medycyna – to tylko niektóre przykłady wykorzystania polimerów, dlatego też chemia polimerów, która jest stosunkowo młodą dyscypliną nauki, intensywnie rozwija się od około stu lat. Do polimerów o największym znaczeniu należą polietylen, polipropylen i poli(chlorek winylu). Jednymi z ważniejszych polimerów, ze względu na ich szeroki wachlarz zastosowań, są poliuretany.

Poliuretany (PUR) są materiałami polimerowymi, których bardzo dynamiczny rozwój jest szczególnie zauważalny w ostatnich dziesięcioleciach (rysunek 1) [1], zarówno w Polsce jak i na świecie. Polska może pochwalić się mianem jednego z największych producentów materiałów piankowych w Europie.



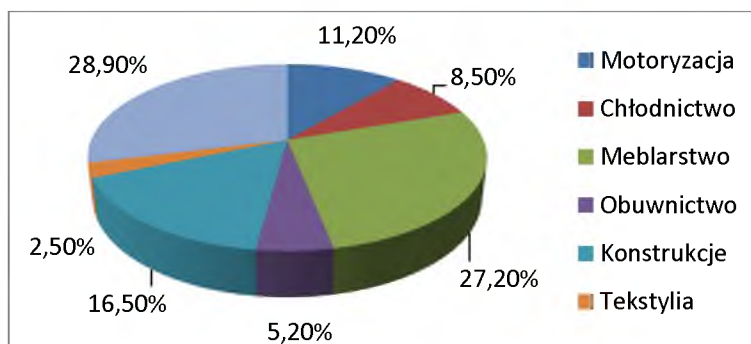
Rysunek 1. Wielkość produkcji PUR w porównaniu do całości produkcji polimerów w latach 1960-2010

Rozwój poliuretanów rozpoczął się ponad 75 lat temu, kiedy to Otto Bayer otrzymał PUR pod nazwą *Perlon U* w reakcji diizocyjanianu heksametylenu z butano-1,4-diolem[2,3]. Nieco wcześniej, Würtz (1849 r.) przeprowadził pierwszą reakcję prowadzącą do utworzenia wiązania uretanowego z użyciem siarczanu dietylowego i izocyjanianu potasu [4]. Rysunek 2 przedstawia udział PUR w rynku materiałów polimerowych na świecie.



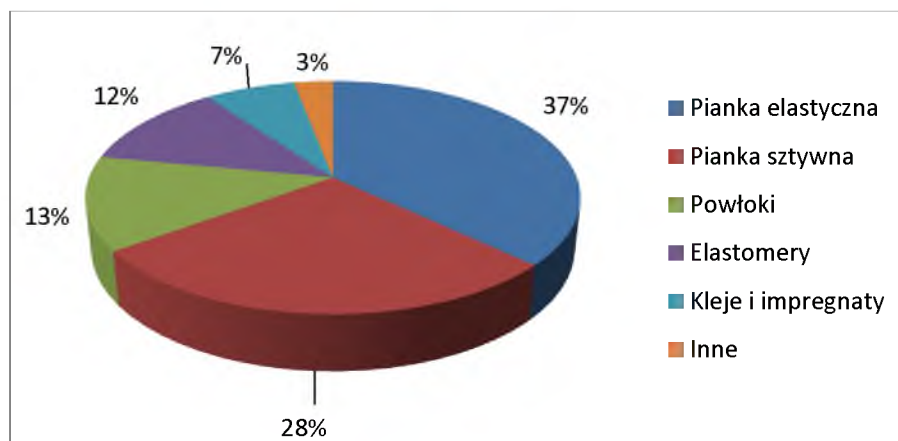
Rysunek 2. Udział wybranych polimerów w światowej produkcji materiałów polimerowych (wg danych z 2009 r.)

Materiały poliuretanowe cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na ich różnorodne właściwości, poddające się modyfikacjom w bardzo szerokim zakresie. Można z nich uzyskać materiały lite, porowate, kompozytowe, konstrukcyjne, powłokotwórcze, włóknotwórcze, skóropodobne, biodegradowalne, jak również elastomery, termoplasty, kleje oraz spoiwa [5-8]. Udział procentowy różnych branż przemysłu w zużyciu materiałów PUR przedstawia rysunek 3.



Rysunek 3. Zastosowanie PUR w różnych branżach przemysłu (wg danych z 2005 r.) łącznie w regionach Europy, Afryki i Środkowego Wschodu [9-12]

Okolo 28% produkcji poliuretanów przeznaczane jest do wytwarzania materaców z elastycznych pianek w przemyśle meblarskim. Drugie miejsce zajmuje przemysł konstrukcyjny. W motoryzacji pianki giętkie i półgiętkie używane są szeroko do produkcji foteli i zderzaków oraz izolatorów akustycznych. Sztywne pianki poliuretanowe znalazły zastosowanie jako izolatory termiczne w lodówkach, chłodniach i budynkach mieszkalnych oraz w przemyśle spożywczym i chemicznym. Z kolei elastomery poliuretanowe używane są w przemyśle obuwniczym, jak również do produkcji rur, opon, nieprzemakalnych płaszczy i włókien, oraz np. w kardiochirurgii. Mały procent zużycia PUR (2,5 %), lecz również warty uwagi, to przemysł tekstylny. Na rysunku 4 przedstawiono dane z 2010 dotyczące udziału poszczególnych materiałów w światowym rynku PUR.

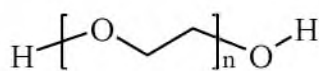


Rysunek 4. Udział wybranych materiałów w światowym rynku PUR (wg danych z 2010 r.)
[13]

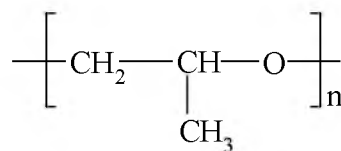
Poliuretany otrzymywane są na drodze poliaddycji związków, które zawierają w cząsteczce dwie lub więcej grup izocyjanianowych ze związkami zawierającymi w cząsteczce dwie lub więcej grup hydroksylowych lub aminowych.

2.2. Polietery liniowe i ich otrzymywanie

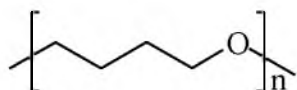
Polietery są polimerami zawierającymi w budowie wiązania eterowe (C-O-C) oraz charakteryzującymi się interesującymi właściwościami fizyko-chemicznymi, do których należą odporność na hydrolizę i utlenianie. W łańcuchach polietarów występują mery o strukturze $-R-O-$ (gdzie R składa się z co najmniej dwóch grup metylenowych) lub też z pierścienia alifatycznego lub aromatycznego. Różnorodność podstawników powoduje że istnieje wiele polietarów, a do najważniejszych należą: poli(tlenek etylenu) (a), poli(tlenek propylenu) (b), poli(tetrahydrofuran) (c) i poli[3,3-bis(chlorometylo)oksetan] (d) (schemat 1).



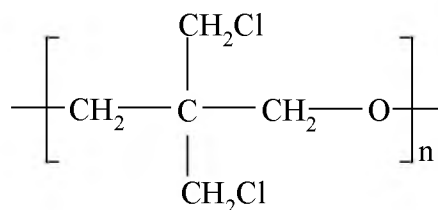
(a)



(b)



(c)


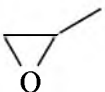

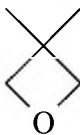



(d)

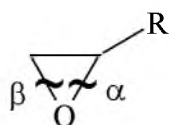
Schemat 1. Wybrane polietery alifatyczne

Polietery otrzymuje się w wyniku polimeryzacji jonowej - anionowej lub kationowej, oraz polimeryzacji koordynacyjnej cyklicznych tlenków. Polimery i kopolimery tlenku etylenu oraz tlenku propylenu otrzymywane są zwykle w wyniku polimeryzacji prowadzonej w obecności inicjatorów anionowych [14-16]. Jako monomery polimeryzacji stosuje się cykliczne tlenki. W związkach, które zawierają pierścień oksiranowy występują silne naprężenia, dlatego też charakteryzują się one dużą reaktywnością na tle innych cyklicznych tlenków. W tabeli 1 przedstawiono wybrane monomery oraz ich reaktywność, która zależy w dużym stopniu od wielkości ich pierścienia [17].

Tabela 1. Przykłady eterów otrzymanych z cyklicznych tlenków oraz naprężenia występujące w pierścieniach

Lp.	Monomer	Polimer	Naprężenie pierścienia (kJ/mol)
1		$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$	114
2		$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{O} \right)_n$	
3		$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$	107
4		$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{ \text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$	
5		$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$	23

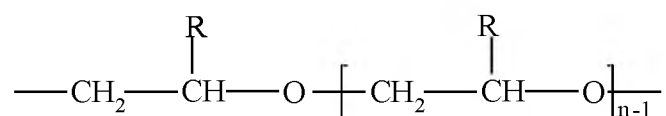
W polimeryzacji cyklicznych tlenków następuje otwarcie monopodstawionego pierścienia oksiranowego, które jest możliwe w dwóch pozycjach, to jest α lub β (schemat 2) [18].



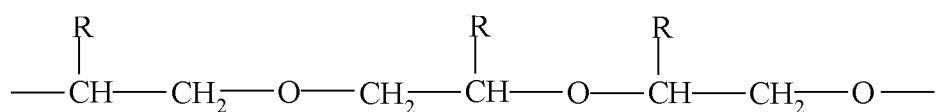
Schemat 2. Pozycje otwarcia monopodstawionego pierścienia oksiranowego

Rodzaj otwarcia pierścienia zależy od rodzaju użytego inicjatora. Użycie inicjatorów anionowych powoduje otwarcie typu β [18] a kationowych - otwarcie pierścienia zarówno w pozycji β jak i α . W pierwszym przypadku tworzy się polimer o regularnej budowie z połączeniami typu głowa-ogon (schemat 3), natomiast w drugim polimer zawiera regularne

połączenia głowa-ogon, jak również nieregularne, typu głowa-głowa lub ogon-ogon (schemat 4).

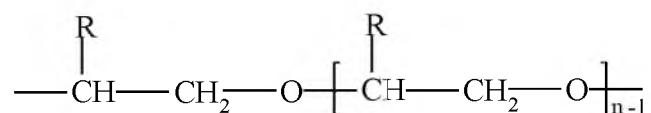


Schemat 3. Budowa polimeru z połączeniami głowa – ogon



Schemat 4. Budowa polimeru z połączeniami typu głowa-głowa lub ogon-ogon

Do wyjątków należy polimeryzacja anionowa tlenku styrenu, w której powstają łańcuchy o budowie nieregularnej [19] i polimeryzacja kationowa tlenku 3,3-dimetylobutyleny, która prowadzi do powstawania wyłącznie regularnych połączeń głowa-ogon [20]. Polimer utworzony w reakcji z otwarciem wyłącznie typu α ma również regularną budowę z połączeniami głowa-ogon (schemat 5).



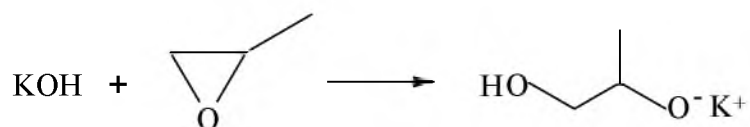
Schemat 5. Budowa polimeru otrzymanego w reakcji z otwarciem pierścienia typu α

2.2.1. Anionowa polimeryzacja tlenków alkilenowych

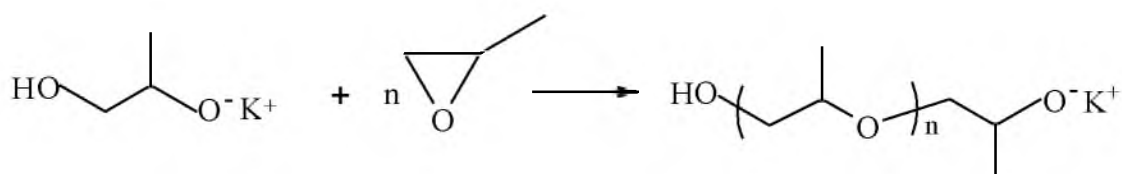
Anionową polimeryzację oksiranów, np. tlenku etylenu lub tlenku propylenu można inicjować wodorotlenkami metali, alkoholanami, tlenkami, amidkami, a także związkami alkilowymi lub aryłowymi metali w tym rodnikoanionami, takimi jak naftalenidek sodu.

Poli(tlenek propylenu) jest jednym z ważniejszych substratów w reakcji prowadzących do otrzymywania poliuretanów. Polimeryzację anionową tlenku propylenu po raz pierwszy przeprowadzono w 1927 roku [18], używając jako inicjatora 50% roztwór wodorotlenku potasu (KOH). W kolejnych badaniach [18-23] do polimeryzacji stosowano sproszkowany KOH lub NaOH.

Polimeryzacja tlenku propylenu w obecności wodorotlenku potasu z otwarciem pierścienia oksiranowego przebiega w kilku etapach [24]. Pierwszy z nich to reakcja inicjowania, w której powstaje centrum aktywne (schemat 6), a następny to wzrost łańcucha polimeru (schemat 7).

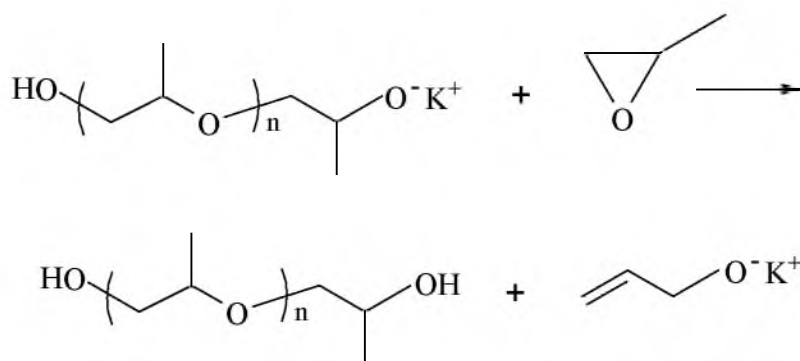


Schemat 6. Inicjowanie polimeryzacji tlenku propylenu w obecności KOH



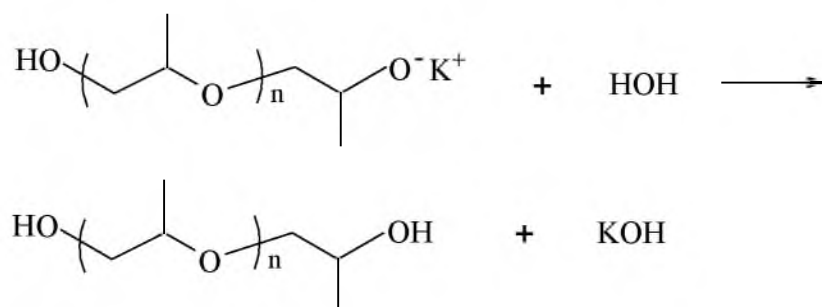
Schemat 7. Wzrost łańcucha poli(tlenku propylenu)

Reakcja zakończenia łańcucha nie występuje, natomiast możliwe jest wystąpienie reakcji przeniesienia łańcucha na monomer (schemat 8), powodująca ograniczenie masy cząsteczkowej i powstawanie makrocząsteczek z podwójnym wiązaniem na początku łańcucha.



Schemat 8. Reakcja przeniesienia łańcucha na monomer

Poprzez dodanie odpowiedniego związku zdolnego do reakcji z grupą alkoholową uzyskujemy grupy końcowe polimeru (schemat 9).

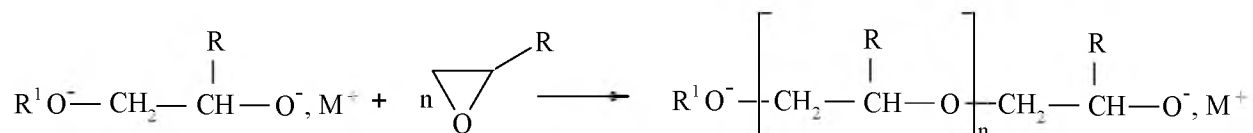


Schemat 9. Utworzenie grup końcowych poli(tlenku propylenu)

Przeprowadzono także badania nad zależnością szybkości polimeryzacji od stężenia monomeru i inicjatora [22]. Wiele z prowadzonych prac poświęconych zostało polimeryzacji eterów alkilowo- i aryloво-glicydylowych wobec alkoholów potasu [25-27], a badania wykazały, że otwarcie pierścienia oksiranowego poprzez rozerwanie wiązania $\text{CH}_2\text{-O}$ (otwarcie typu β) (schemat 10) następuje w wyniku nukleofilowego ataku anionu alkoksylowego. W wyniku tego powstaje aktywne centrum z grupą początkową pochodzącą od inicjatora [28] (schemat 11).



Schemat 10. Otwarcie pierścienia oksiranowego w polimeryzacji anionowej
monopodstawionych oksiranów



gdzie: R: CH₃, C₂H₅, *n*-C₄H₉OCH₂, C₆H₅OCH₂

R¹: H, CH₃, C₂H₅, *t*-C₄H₉

M⁺: Na⁺, K⁺

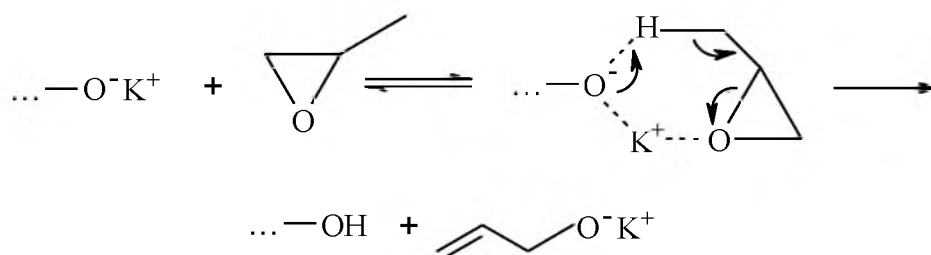
Schemat 11. Powstanie łańcucha polimeru z grupą początkową pochodzącą od inicjatora

Dowodzono, że szybkość polimeryzacji zależy od rodzaju zastosowanego inicjatora i zmniejsza się w szeregu [29]:



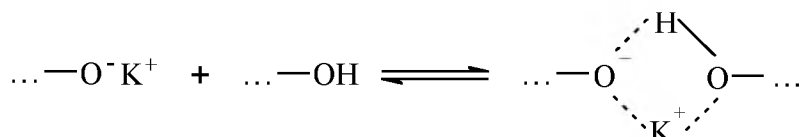
Z badań wynikało, że *t*-butanolan potasu wykazywał największą aktywność. Dodatkowo istniała możliwość otrzymania jego homogenicznych roztworów w tetrahydrofuranie, co zadecydowało, że *t*-butanolan potasu uznany został za anionowy inicjator modelowy.

Kolejne badania dowiodły, że *t*-butanolan potasu otrzymywany w reakcji *t*-butanolu z metalicznym potasem, zawiera *t*-butanol, co prowadziło do solwatacji alkoholanu i w konsekwencji wpływało na obniżenie aktywności inicjatora [30]. W polimeryzacji tlenku propylenu [31], eteru butylowo-glicydylowego [32] oraz eteru fenylowo-glicydylowego [33] zauważono, że ograniczenie zawartości alkoholu w mieszaninie reakcyjnej zwiększa szybkość reakcji. Odkryto też, że w badanych układach występowała reakcja przeniesienia łańcucha na monomer, w wyniku której powstawały cząsteczki zakończone grupami hydroksylowymi (schemat 12).



Schemat 12. Reakcja przeniesienia łańcucha na monomer w polimeryzacji anionowej tlenku propylenu

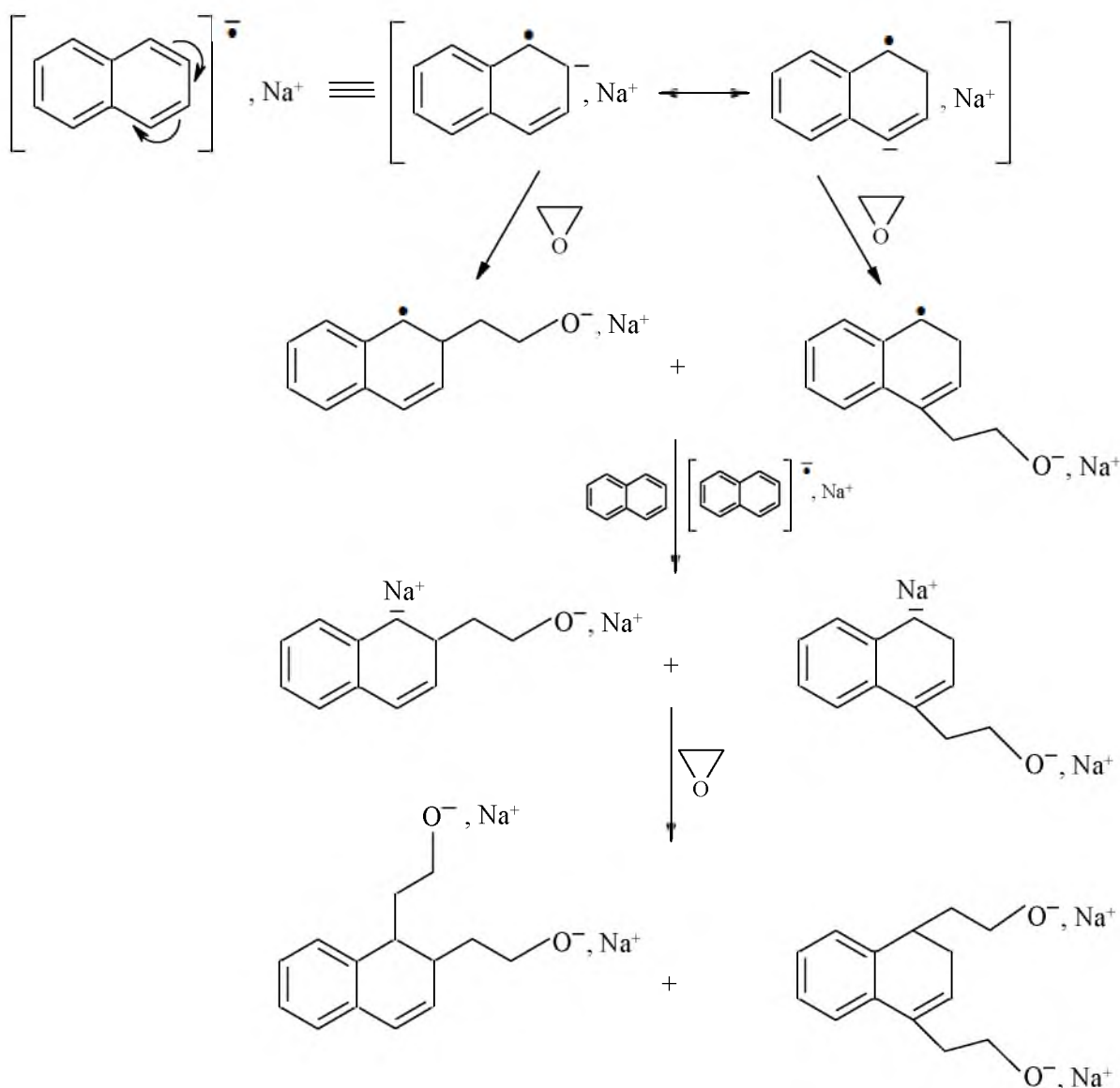
Powstające w reakcji polieteroalkohole miały zdolność tworzenia asocjatów z aktywnymi centrami wzrostu łańcucha, co blokowało szybkość wzrostu łańcucha (schemat 13).



Schemat 13. Reakcja tworzenia asocjatu pomiędzy centrum wzrostu łańcucha i grupą hydroksylową

W 1992 roku [34] po raz pierwszy wyznaczono stałą szybkości reakcji wzrostu łańcucha dzięki wyprowadzeniu równania opisującego zależność szybkości polimeryzacji od stężenia monomeru. Wyznaczono także stałą szybkości reakcji przeniesienia łańcucha na monomer [32].

Interesującym inicjatorem polimeryzacji anionowej oksiranów okazał się naftalenidek sodu [35,36]. W procesie inicjowania polimeryzacji tlenku etylenu monomer przyłącza się do inicjatora z otwarciem pierścienia oksiranowego, dzięki czemu powstaje centrum aktywne i pojawia się niesparowany elektron. Naftalenidek sodu zachowuje się w tej reakcji jak nukleofil, ponieważ nie przenosi elektronu na cząsteczkę monomeru tylko go przyłącza (schemat 14).

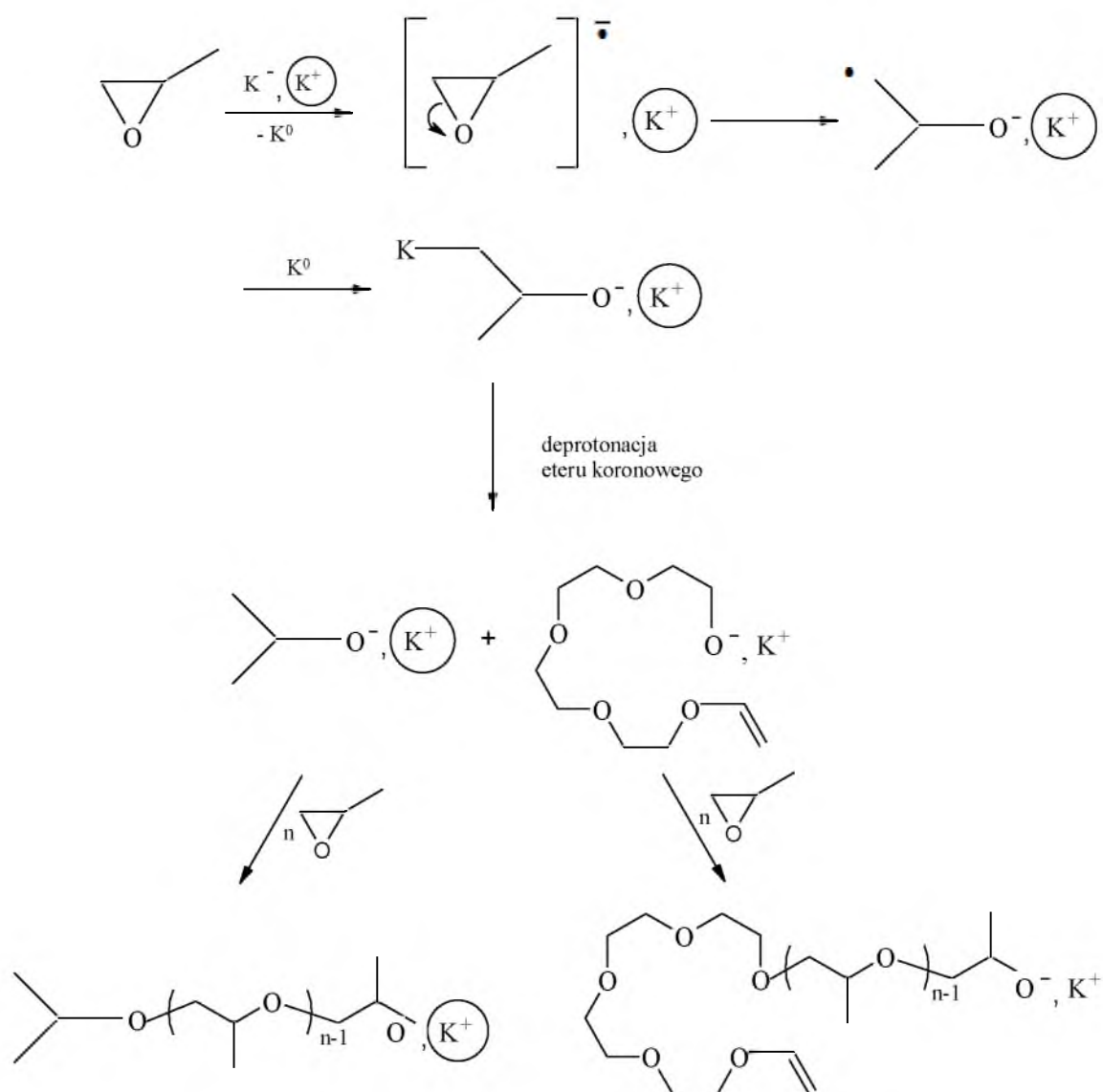


Schemat 14. Przebieg polimeryzacji tlenku etylenu inicjowanej naftalenidkiem sodu

Jako inicjatory polimeryzacji oksiranów stosowano alkalidy, takie jak K^-K^+ (15-korona-5)₂ lub K^-K^+ (18-korona-6) otrzymane w roztworze tetrahydrofuranu [37,38]. Pierwszym oksiranem, do którego użyto alkalidu potasu był tlenek etylenu [39], a otrzymane polimery charakteryzowały się małą dyspersyjnością (1,08-1,16).

Kolejne badania podjęto nad polimeryzacją tlenku propylenu pod działaniem K^-K^+ (18-korona-6). W reakcji inicjowania pierścień oksiranowy otwierał się w pozycji β z utworzeniem przejściowego potasoorganicznego alkoholenu potasu [40,41]. Produkt ten protonowany był przez tetrahydrofuran użyty jako rozpuszczalnik, prowadząc do izopropanolanu potasu, stającego się właściwym inicjatorem polimeryzacji.

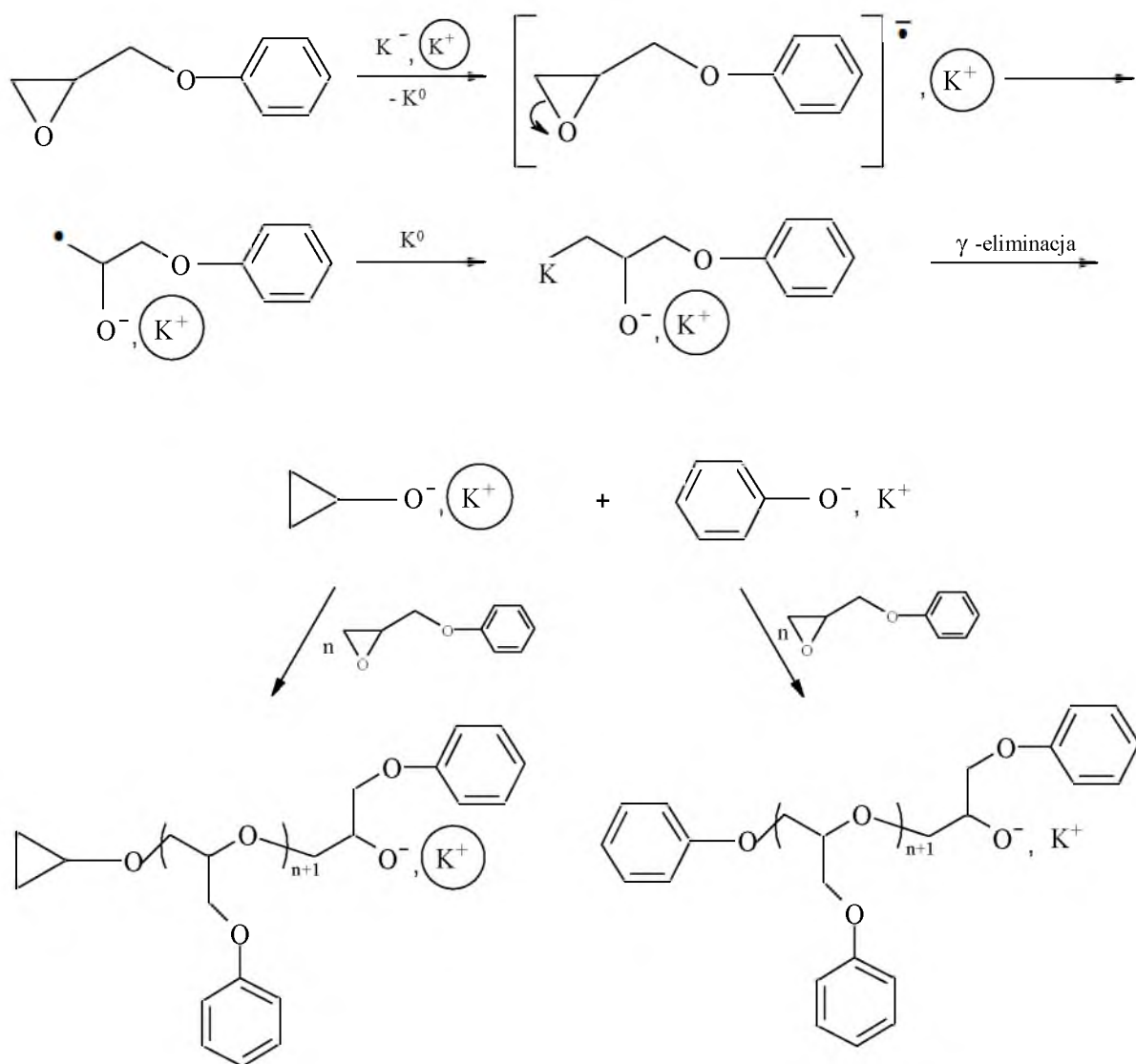
Badania nad mechanizmem tej reakcji prowadzono następnie w obecności K^-K^+ (15-korona-5)₂ [42]. Wykazano, że źródłem protonów był faktycznie eter koronowy, a nie rozpuszczalnik, podobnie jak miało to miejsce w polimeryzacji metakrylanu metylu [43]. Drugim inicjatorem polimeryzacji tlenku propylenu stawał się zatem produkt otwarcia pierścienia eteru 15-korona-5, to jest eter winylowy tetraetylenowego glikolanu potasu (schemat 15) [44,45].



Schemat 15. Mechanizm inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu w obecności alkalidu K^-K^+ (15-korona-5)₂ (kółko oznacza cząsteczkę eteru koronowego; drugą cząsteczkę ligandu pominięto)

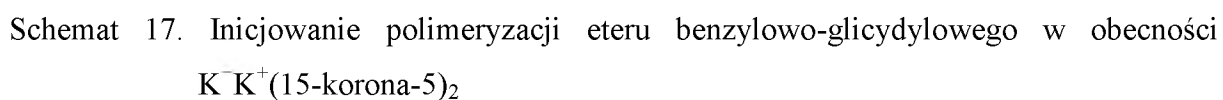
Analogiczny przebieg inicjowania przyjęto dla 3-butenylooksiranu [46]. Odmienne natomiast pod działaniem anionów potasu otwierał się pierścień winylooksiranu, a mianowicie w pozycji α [47]. W tym procesie tworzyły się głównie trzy izomeryczne glikolany dipotasowe z dwoma alifatycznymi wiązaniami podwójnymi i każdy z nich był zdolny do inicjowania polimeryzacji. Otwarcie pierścienia w pozycji α stwierdzono także w polimeryzacji fenylooksiranu [47].

Opis kinetyki polimeryzacji eteru fenyloowo-glicydyłowego wobec K^-K^+ (18-korona-6) przedstawiono po raz pierwszy w pracy [48]. Kolejne badania prowadzące przy użyciu K^-K^+ (15-korona-5)₂ wskazywały na możliwość rozerwania liniowego wiązania eterowego $C_6H_5O-CH_2$ w podstawniku [49]. Jednakże okazało się, że pod działaniem anionów potasu rozerwaniu ulega pierścień oksiranowy, głównie w pozycji β [50]. Potasoorganiczny alkohol, który jest produktem tej reakcji, rozkłada się w wyniku γ -eliminacji do cyklopropanolanu potasu oraz fenolanu potasu i obydwie te związki stają się właściwymi inicjatorami polimeryzacji (schemat 16).

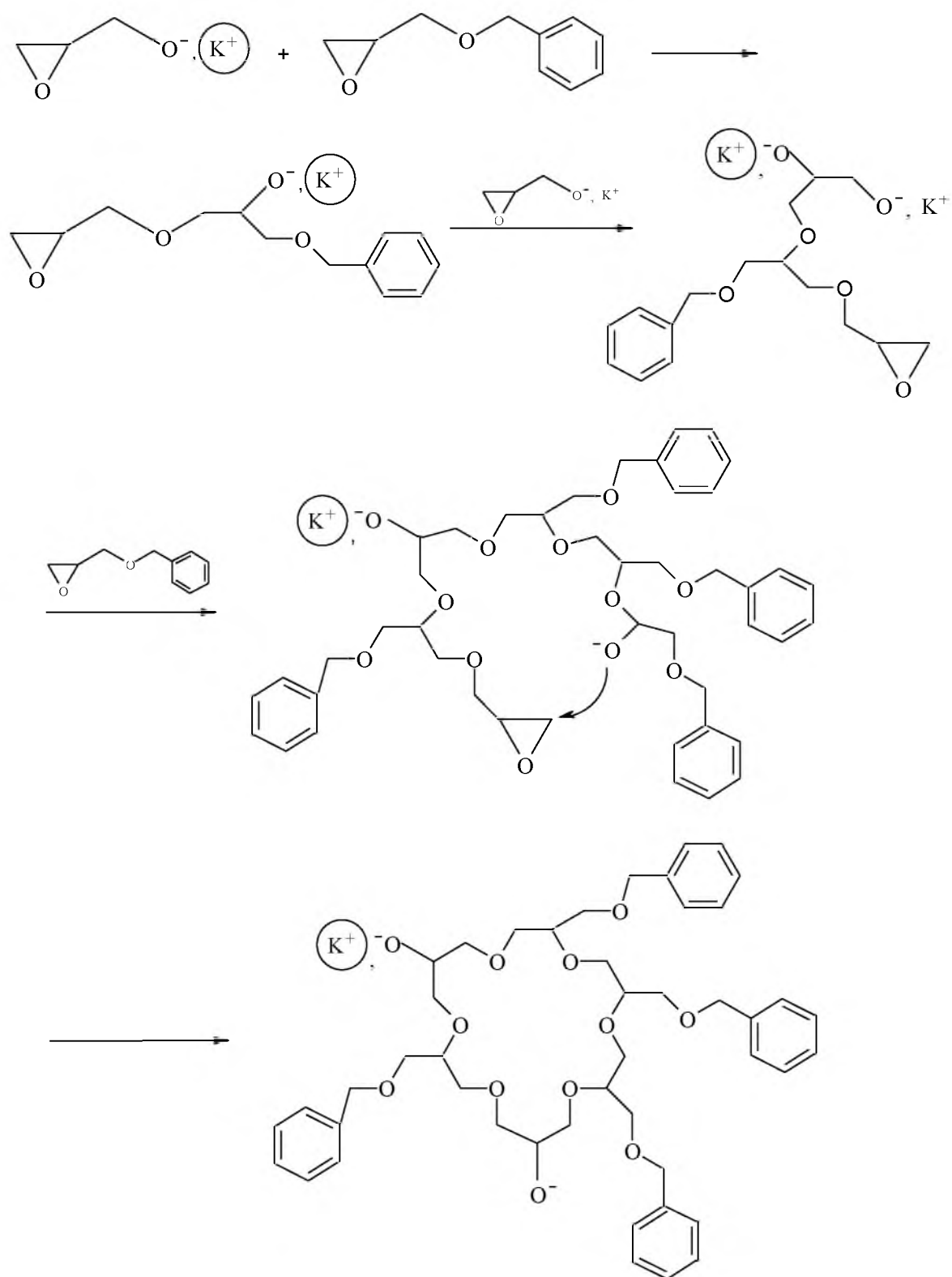


Schemat 16. Mechanizm inicjowania polimeryzacji eteru fenylo-glicydyłowego w obecności alkalidu $K^-K^+(15\text{-korona-5})_2$

W polimeryzacji eteru benzylo-glicydyłowego zaobserwowano ciekawy przebieg reakcji inicjowania [51], w której silnie naprężony pierścień oksiranowy nie otwierał się pod działaniem anionów potasu lecz rozerwaniu ulegało liniowe wiązanie eterowe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-O}$ w podstawniku (schemat 17).



W kolejnej pracy [52] przeprowadzono polimeryzację w obecności glicydolanu potasu kompleksowanym eterem koronowym. Inicjował on oligomeryzację eteru benzylo-glicydylowego, która prowadziła do cyklicznych produktów z różną ilością alkoholowych centrów aktywnych (schemat 18). Otrzymany tą drogą makroinicjator może służyć do polimeryzacji innych oksiranów.



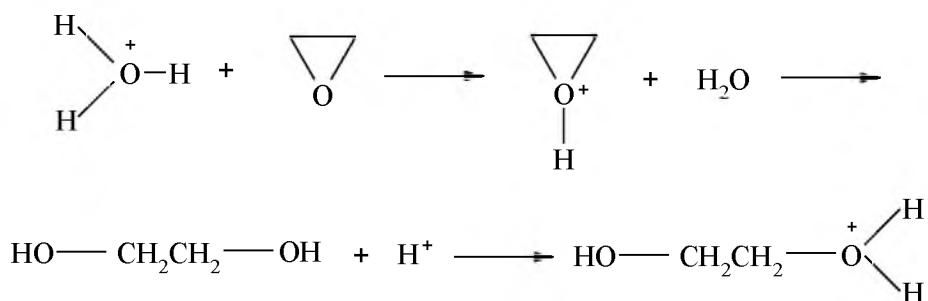
Schemat 18. Oligomeryzacja eteru benzylo-glicydylowego inicjowana glicydolanem potasu aktywowanym eterem 15-korona-5

W oparciu o wyniki badań prowadzonych nad anionową polimeryzacją tlenku propylenu w obecności wodorku potasu [53], eteru butylowo-glicydylowego [32] oraz eteru

fenylovo-glicydylovo inicjowaną *t*-butanolanem potasu [54] stwierdzono, że kompleksowanie przeciwnu powoduje znaczące zwiększenie szybkości polimeryzacji. Wszystkie reakcje prowadzone były temperaturze pokojowej, w roztworze tetrahydrofuranu oraz w obecności różnych ligandów: 12-korona-4, 15-korona-5, dicykloheksano-18-korona-6, dibenzo-18-korona-6, dicykloheksano-24-korona-8. Najbardziej efektywnym okazał się eter 18-korona-6. Jest to związane z najwyższą wartością stałej kompleksowania kationu potasu, jako przeciwnu, która zależy od średnicy kationu metalu, średnicy wnęki wewnątrzcząsteczkowej ligandu, liczby atomów tlenu w jego pierścieniu, jak również od czynników stereochemicznych i konformacyjnych [55].

2.2.2. Polimeryzacja kationowa i kationowo-koordynacyjna

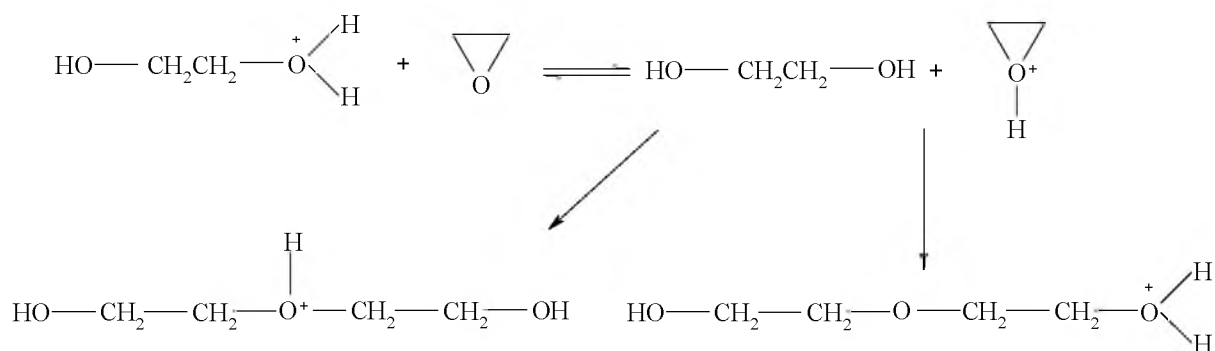
Penczek w swoich pracach [56,57] opisał dwa mechanizmy polimeryzacji kationowej cyklicznych tlenków. W polimeryzacji tlenku etylenu proces inicjowania zachodzi w obecności kwasu protonowego i wody, prowadząc do powstania glikolu etylenowego (schemat 19).



(przeciwn pominięto)

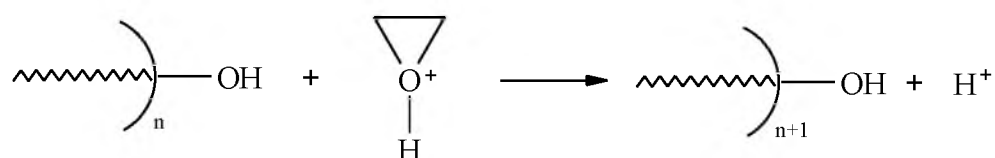
Schemat 19. Inicjowanie polimeryzacji tlenku etylenu w obecności kwasu protonowego i wody

Aktywowany tlenek etylenu ulega reakcji z glikolem etylenowym powodując powstanie glikolu dietylenowego, a następnie trietylenowego i wyższych glikoli (schemat 20).



Schemat 20. Reakcja przyłączenia drugiej cząsteczki monomeru

Propagacja, czyli wzrost łańcucha, zachodzi na końcowych grupach hydroksylowych w wyniku przyłączania protonowanego monomeru (schemat 21).



Schemat 21. Przebieg propagacji w kationowej polimeryzacji tlenku etylenu

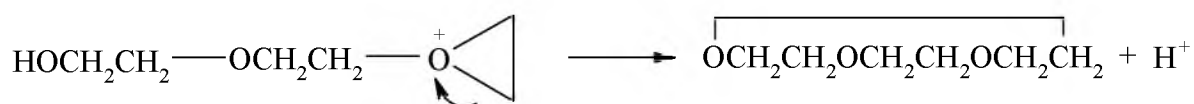
Drugi ze wspomnianych wcześniej procesów, zachodził przy braku grup hydroksylowych w układzie. Powstanie jonu oksoniowego spowodowane jest reakcją pomiędzy protonowanym i nieprotonowanym tlenkiem etylenu (schemat 22).



(przeciwjon pominięto)

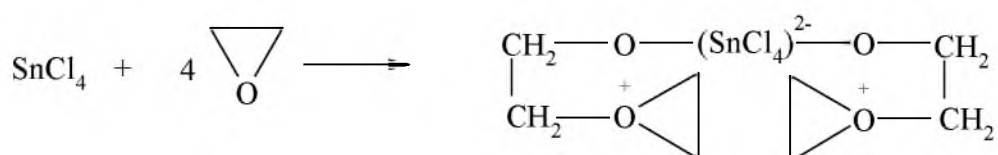
Schemat 22. Tworzenie się jonu oksoniowego w kationowej polimeryzacji tlenku etylenu

Zauważono, że przy wyższych stężeniach grup hydroksylowych przeważa pierwszy z opisanych sposobów, to jest mechanizm aktywowanego monomeru. We wspomnianej polimeryzacji kationowej tlenku etylenu istnieje możliwość powstania produktów cyklicznych (schemat 23) [58].



Schemat 23. Tworzenie się cyklicznych oligoeterów w kationowej polimeryzacji tlenku etylenu

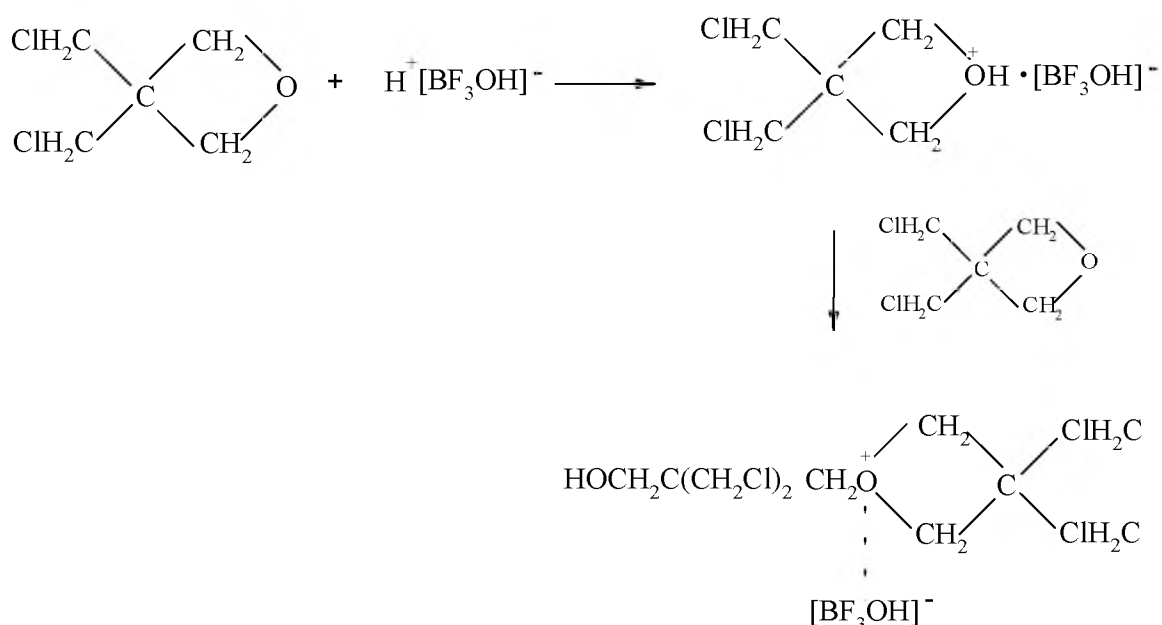
Kationowa polimeryzacja tlenku etylenu zachodzi także w obecności kwasów Lewisa, w tym z udziałem SnCl_4 [59]. Na schemacie 24 przedstawiono proces inicjowania polimeryzacji.



Schemat 24. Inicjowanie polimeryzacji tlenku etylenu w obecności SnCl_4

Dowodzono, że jedna cząsteczka SnCl_4 powoduje powstanie dwóch makrocząsteczek poli(tlenku etylenu), ponieważ jednocześnie z poli(tlenkiem etylenu) tworzą się znaczne ilości dioksanu, który jest dimerem tlenku etylenu.

W jednej z prac Penczka opisano polimeryzację kationową 3,3-(dichlorometylo)oksetanu [60], należącym do grupy β -tlenków. Reakcja przebiega w obecności inicjatora polimeryzacji jakim jest trifluorek boru BF_3 oraz kokatalitycznych ilości wody (schemat 25). W wyniku polimeryzacji otrzymuje się mieszaninę cyklicznych oligoeterów o stopniu polimeryzacji od 2 do ponad 10.



Schemat 25. Inicjowanie polimeryzacji 3,3-(dichlorometylo)oksetanu w obecności $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

W 1967 roku [61] przeprowadzono pierwszą próbę polimeryzacji tetrahydrofuranu będącego γ -tlenkiem. Inicjowanie polimeryzacji (schemat 26) polega na utworzeniu III-rzędowego kationu oksoniowego w obecności na przykład tetrafluoroboranu trietylooksoniowego $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ lub heksachloroantymonianu trietylooksoniowego $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$.



Schemat 26. Inicjowanie polimeryzacji tetrahydrofuranu w obecności soli oksoniowych

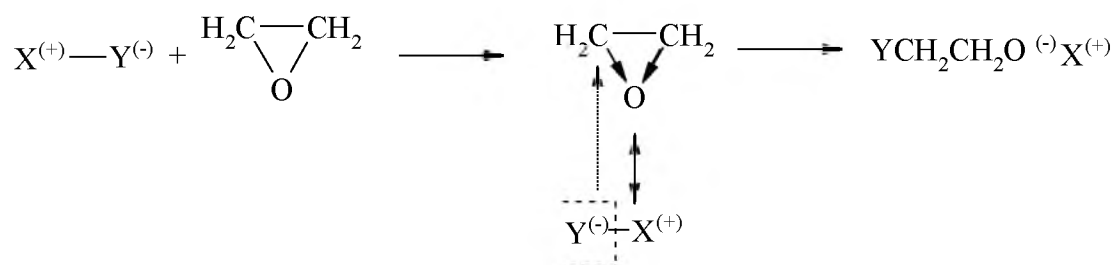
Polimeryzacja anionowa i kationowa zachodzą przez przyłączanie cząsteczek monomeru do stale odnawiającego się na końcu łańcucha aktywnego centrum. Natomiast w polimeryzacji koordynacyjnej monomer włączany jest pomiędzy kompleks katalityczny a ostatni mer rosnącego łańcucha, tym samym struktura katalizatora decyduje o mechanizmie przyłączenia się kolejnej cząsteczki monomeru. Powstaje polimer stereoregularny, o ściśle określonym usytuowaniu podstawnika względem płaszczyzny łańcucha.

Wśród inicjatorów polimeryzacji koordynacyjnej α -tlenków wyróżnić można: alkoholany metali II i III grupy układu okresowego - $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Zn}(\text{OR})_2$, $\text{Mg}(\text{OR})_2$, $\text{Fe}(\text{OR})_3$

oraz tlenki i węglany metali dwuwartościowych - CaO , SrCO_3 , SrO , CaCO_3 , związki metaloorganiczne - AlR_3 , R_2AlOR , R_2AlCl , RZnOR , jak również kompleksy FeCl_3 z α -tlenkiem [62]. Wszystkie wymienione inicjatory łączy obecność w ich aktywnej formie spolaryzowanego wiązania alkoholowego metal-tlen. Wiązanie to może występować bezpośrednio w inicjatorze, lub tworzy się ono w początkowym etapie polimeryzacji.

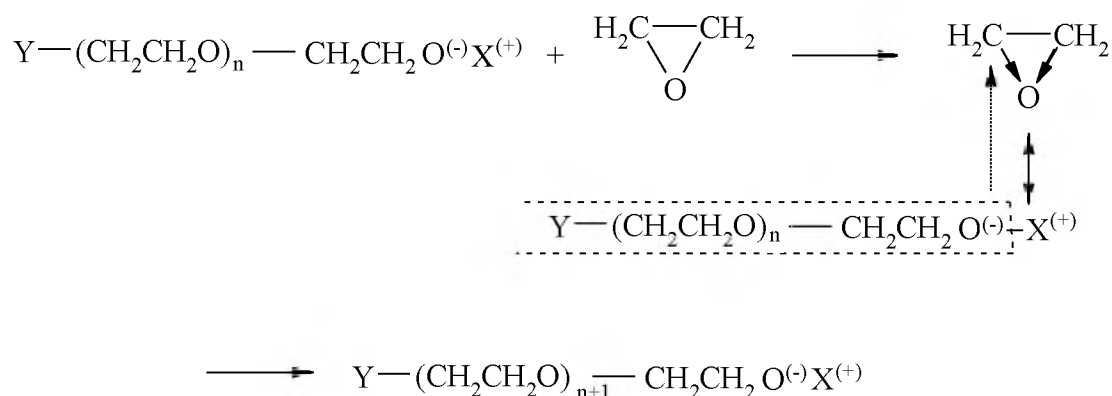
Niektóre inicjatory polimeryzacji oksiranów działają według mechanizmu anionowo-koordynacyjnego. Należą do nich: addukt tlenku propylenu i FeCl_3 (inicjator Pruitt'a-Baggett'a), addukty o budowie $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$ i $[\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2]_2 [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{ZnOCH}_3]_6$, porfiryny glinowe lub cynkowe.

W pracy Gaylorda [63] można znaleźć przebieg polimeryzacji anionowo-koordynacyjnej. Proces inicjowania przedstawiono na schemacie 27.



Schemat 27. Inicjowanie polimeryzacji tlenku etylenu w obecności związku koordynacyjnego

Proces wzrostu łańcucha polimeru przedstawiono na schemacie 28. W wyniku obecności elektrofilowego atomu metalu zachodzi zjawisko skoordynowania makrocząsteczki na powierzchni katalizatora przed włączeniem jej do łańcucha.



Schemat 28. Proces propagacji w polimeryzacji koordynacyjnej

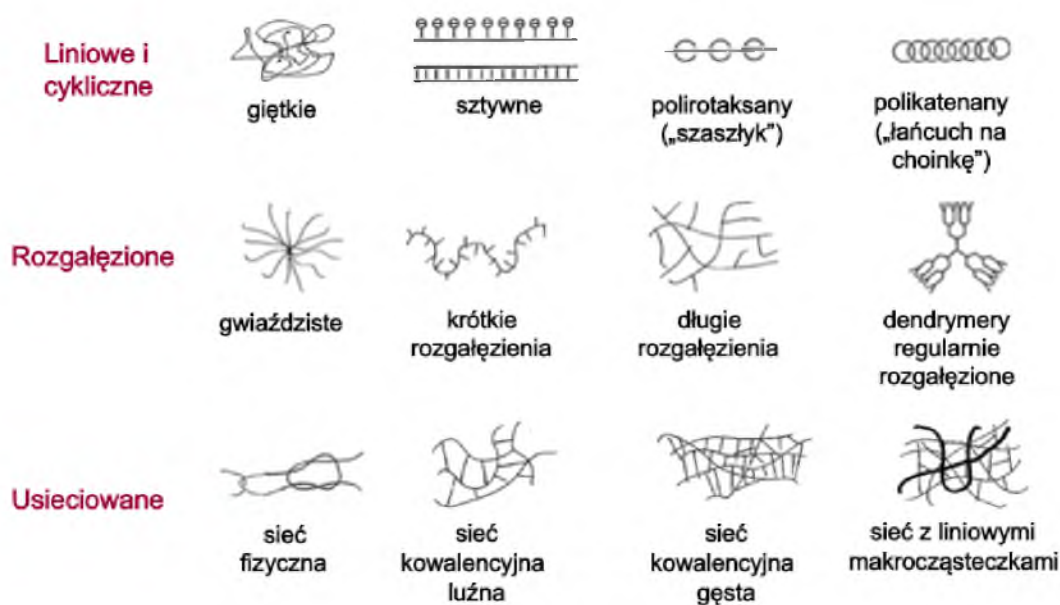
Dzięki zastosowaniu katalizatorów koordynacyjnych otrzymano stereoregularny krystaliczny poli(tlenek propylenu) nawet z mieszaniny racemicznej [64], gdyż w czasie polimeryzacji następowała inwersja konfiguracji monomeru.

Przeprowadzono także badania nad polimeryzacją tlenku etylenu [64]. Polimer o największej masie cząsteczkowej (3 000 000) otrzymano przy udziale CaCO_3 . Jako katalizatora polimeryzacji użyto SrCO_3 strącony za pomocą CO_2 z roztworu $\text{Sr}(\text{OH})_2$ w temperaturze 90°C w warunkach bez możliwości zanieczyszczeń.

W obecności węglanu strontu lub amidku wapnia i przy zastosowaniu odpowiedniej technologii syntezy, możliwe jest otrzymanie poli(tlenku etylenu) o masie cząsteczkowej rzędu kilku milionów i unikalnych właściwościach fizycznych [24]. Stopień krystaliczności takiego polimeru wynosi 95%, a jego temperatura topnienia od 62°C do 65°C . Stosowany jest do wytwarzania folii wodorozpuszczalnych, do powlekania tabletek, do wyrobu kosmetyków, a jego roztwory wodne używane są jako flokulanty w górnictwie rud miedzi. Niewielki dodatek polimeru do wody powoduje znaczące zmniejszenie oporów przepływu, a zatem zwiększenie szybkości jej przesyłu. Wysokocząsteczkowe polimery tlenku etylenu mają zdolność nieograniczonej mieszalności z wodą w temperaturze pokojowej.

2.3. Metody syntezy polieterów rozgałęzionych

Wydarzeniem, które zapoczątkowało naukę o polimerach było udowodnienie przez Hermanna Staudingera (Nagroda Nobla w 1953 "za odkrycia w dziedzinie chemii makrocząsteczek") łańcuchowej budowy makrocząsteczek. Obecnie wiadomo, że większość polimerów zbudowana jest z łańcuchów liniowych. W wyniku reakcji przeniesienia łańcucha lub też odpowiedniej modyfikacji metody syntezy można otrzymać polimery o przypadkowej lub kontrolowanej liczbie i długości odgałęzień. Odrębną klasę stanowią polimery silnie rozgałęzione i usieciowane. Na schemacie 29 przedstawiono przykłady budowy przestrzennej polimerów.



Schemat 29. Budowa przestrzenna polimerów

Metodę syntezy i budowę polimerów o bardzo dużej liczbie rozgałęzień opisał Paul J. Flory już w 1953 [65]. Dopiero jednak pod koniec XX wieku zwrócono większą uwagę na tego rodzaju produkty i na ich właściwości.

2.3.1. Polietery silnie rozgałęzione

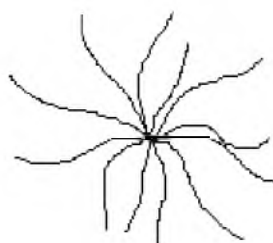
Polimerami rozgałęzionymi (schemat 30) nazywamy polimery mające budowę pośrednią pomiędzy polimerami liniowymi a usieciowanymi. Otrzymuje się je zazwyczaj w polimeryzacji monomerów z jednym wiązaniem podwójnym, jak również w polikondensacji lub poliaddycji monomerów trój- bądź wielofunkcyjnych.



Schemat 30. Schemat polimeru rozgałęzionego

Ze względu na różny sposób rozgałęzienia łańcuchów głównych, wyróżnia się [66]:

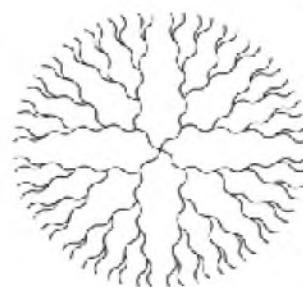
- polimery boczo łańcuchowe (schemat 30);
- polimery gwiaździste (schemat 31 (a));
- polimery rozgałęzione wielokrotnie (b);
- dendryмеры (c).



(a)



(b)

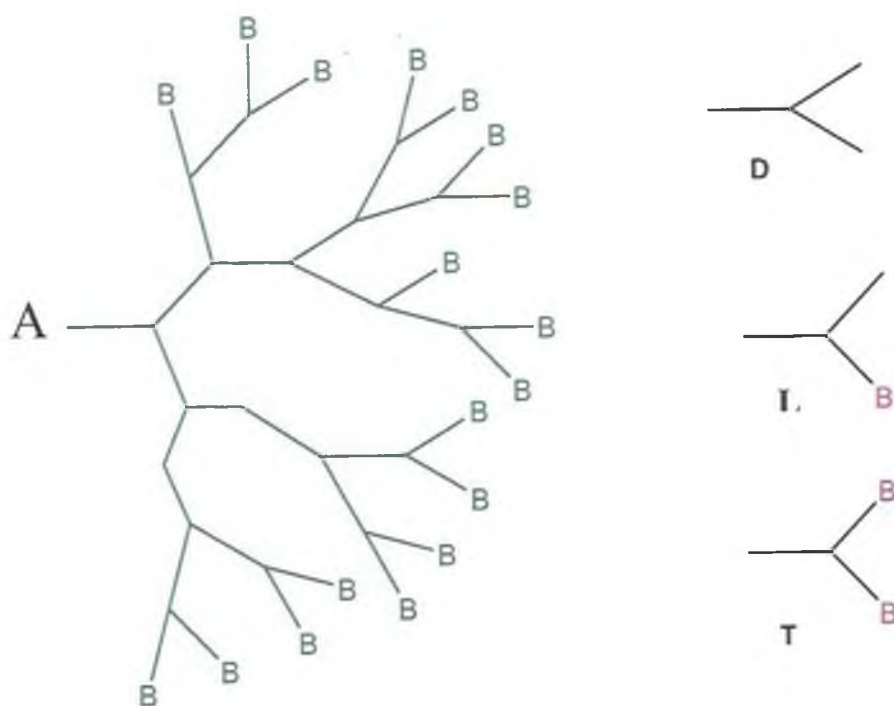


(c)

Schemat 31. Struktury polimerów rozgałęzionych: a) gwiaździstej, b) rozgałęzionej wielokrotnie, c) dendrytycznej

Polimery posiadające strukturę rozgałęzioną są na ogół zbudowane z trzech typów jednostek (schemat 32) [66]:

- D- dendrytycznych,
- T- terminalnych,
- L- liniowych.



Schemat 32. Układ jednostek w polimerze rozgałęzionym, gdzie A - oznacza cząsteczkę inicjatora, B - grupę końcową polimeru

Dzięki znajomości liczby poszczególnych jednostek występujących w polimerze można zidentyfikować jego strukturę, obliczając stopień rozgałęzienia polimeru ze wzoru [67]:

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L}$$

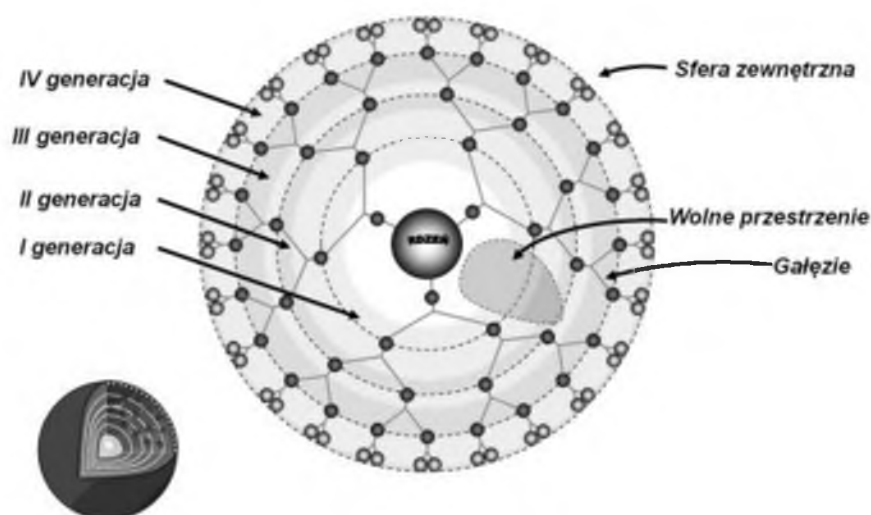
gdzie: DB – stopień rozgałęzienia, D – liczba jednostek dendrytycznych, T – liczba jednostek terminalnych, L – liczba jednostek liniowych

Stopień rozgałęzienia jest to miara odstępstwa budowy danego polimeru rozgałęzionego od budowy idealnego dendrymeru, ponieważ może on wynosić od zera do jedności, a zero odpowiada polimerowi liniowemu natomiast jedność idealnemu dendrymerowi.

Charakterystyka struktur nieliniowych o charakterze silnie rozgałęzionej, gwiazdziej i dendrytycznej została opisana w pracy [68], gdzie dowiedziono, że wszystkie te struktury

posiadają centra aktywne, a jego położenie determinuje typ rozgałęzienia. Kształt łańcucha można kontrolować poprzez dobór drogi syntezy.

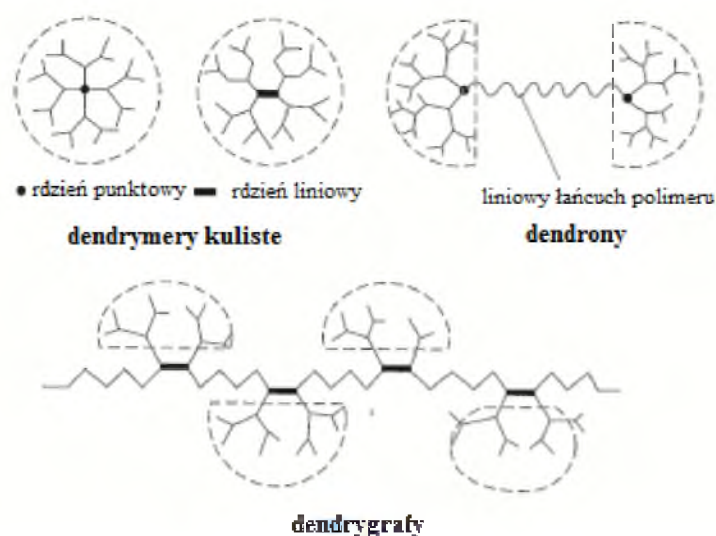
Polimery o budowie dendrytycznej (schemat 33) mają bardzo regularną budowę i charakteryzują się mniejszą dyspersyjnością mas cząsteczkowych.



Schemat 33. Budowa dendrymeru

W zależności od struktury polimery dendrymerowe dzieli się na (schemat 34) [69]:

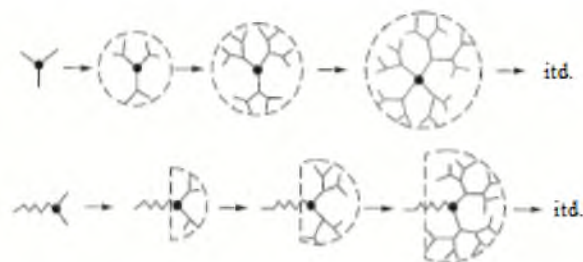
- dendrymery kuliste,
- dendrony - ich kształt przypomina półkola,
- dendrygrafy – w których sposób budowy makrocząsteczki jest oparty na rdzeniu liniowym a nie punktowym.



Schemat 34. Struktury polimerów dendrymerowych

Polimery dendrymerowe otrzymuje się dwoma metodami (schemat 35) [69]:

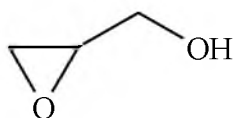
- z wyjściowego rdzenia (cząsteczki co najmniej trójfunkcyjnej, do którego przyłączają się wielofunkcyjne monomery, tworzące sferyczne makrocząsteczki dendrymeru lub dendronu, wzrastające w postępie geometrycznym),
- z wyjściowych żyjących ramion, które są zakończone odpowiednim wielofunkcyjnym rdzeniem.



Schemat 35. Sposób otrzymywania polimerów dendrymerowych

Synteza polimerów o budowie dendrytycznej wymaga kontroli poprzez blokowanie i odblokowywanie grup funkcyjnych, jak również oczyszczania kolejnych półproduktów poszczególnych etapów syntezy. Po raz pierwszy wielostopniowa synteza dendrymerów została opisana w 1978 roku [70]. Kolejne analizy prowadziły do uzyskania jak największej ilości rozgałęzień oraz do znalezienia praktycznego zastosowania dendrymerów.

Najczęściej dotąd stosowanym monomerem oksiranowym do otrzymywania polieterów rozgałęzionych jest glicydol, posiadający dwie grupy funkcyjne: oksiranową i hydroksylową (schemat 36).

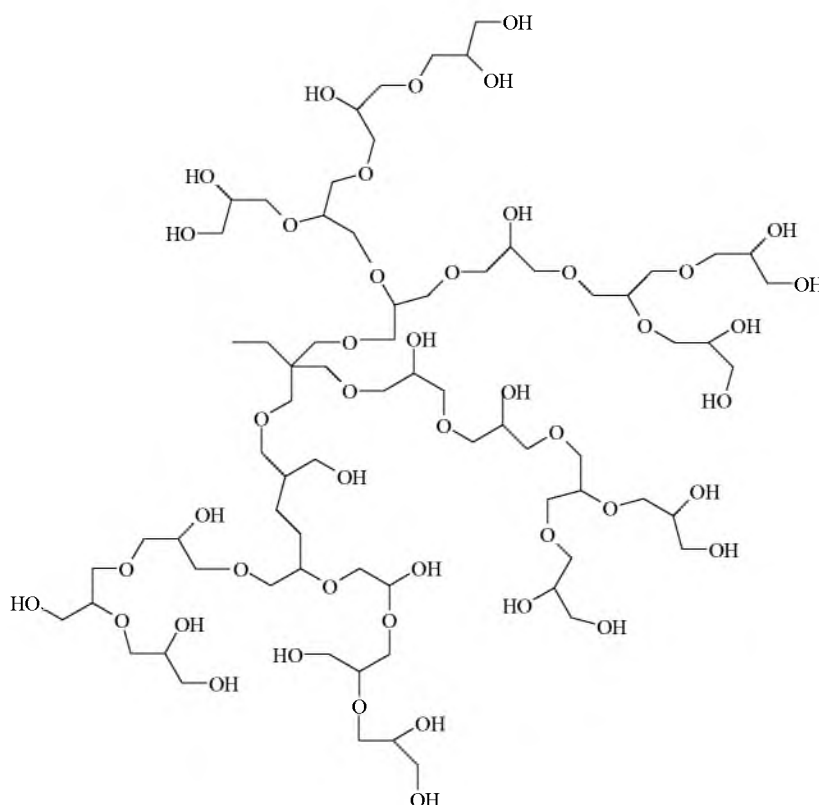


Schemat 36. Budowa chemiczna glicydolu

Badania nad polimeryzacją kationową glicydolu prowadził Penczek wraz z zespołem [71]. Dowiedziono, że w wyniku polimeryzacji inicjowanej tetrachlorkiem cyny lub

kompleksem eterowym kwasu heksafluoroantymonowego lub eterem trifluorku boru możliwe jest otrzymanie polimerów o masie cząsteczkowej nawet do 10 000.

W 1999 roku Sunder wraz z zespołem [72] otrzymał silnie rozgałęziony glicydol. Reakcja zachodziła w 120°C w obecności 1,1,1-tri(trihydroksymetylo)propanu i KOH, przy powolnym dozowaniu monomeru. Zastosowanie takiej procedury pozwoliło na kontrolowanie przebiegu polimeryzacji unikając deprotonacji glicydolu i wpłynąć na masę cząsteczkową polimeru, otrzymując poli(glicydol) z końcowymi grupami hydroksylowymi (schemat 37).



Schemat 37. Silnie rozgałęziony poli(glicydol)

Opracowanie metod wytwarzania dendrymerów było jednym z ważniejszych osiągnięć w dziedzinie syntezy polimerów rozgałęzionych. Opisana w pracach [73-75] metoda jest jednak pracochłonna ze względu na wieloetapowy proces, jednak otrzymane polimery mają strukturę idealną w przeciwieństwie do produktów otrzymanych metodami typowymi, o charakterze statystycznym.

Kolejnymi istotnymi badaniami zajmował się Frey w 2000 roku [76-79]. Prowadził on syntezę kopolimerów blokowych glicydolu z różnymi oksiranami, natomiast Royappa [80-82] opisał kationową kopolimeryzację glicydolu z monomerami oksiranowymi, takimi jak tlenek

propyleny, tlenek butylenu, epichlorohydryna, eter izopropylowo-glicydylowy i eter fenylowo-glicydylowy. Otrzymane produkty zbudowane były z rdzenia zawierającego mery glicydolu i z ramion utworzonych z odpowiedniego komonomeru, jednak posiadały niskie masy cząsteczkowe i wysoką dyspersyjność.

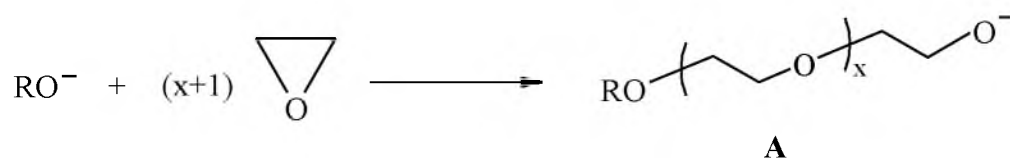
2.3.2. Polietery gwiaździste

Polimery gwiaździste tworzą odrębną grupę polimerów rozgałęzionych. W polimerach gwiaździstych z centralnym miejscem tzw. rdzeniem cząsteczki, związane są ramiona stanowiące łańcuchy polimerowe o zbliżonej długości. Polimery silnie rozgałęzione HBP (ang. Hyper Branched Polymers) uważa się za rodzaj polimerów gwiaździstych. Stanowią one stosunkowo nową klasę polimerów, charakteryzujących się gęstą, silnie rozgałęzioną budową i dużą ilością reaktywnych grup funkcyjnych. Należą do nich dendrymery.

W latach 1997-98 prowadzono badania nad użyciem do syntezy polieterów wielofunkcyjnego inicjatora. W zależności od rodzaju inicjatora otrzymywano polietery o różnych rdzeniach i z ramionami złożonymi z merów tlenku etylenu [83-84]. Badania nad wieloetapowymi syntezami gwiaździstego poli(tlenku etylenu) prowadził Six i Dworak [85-86].

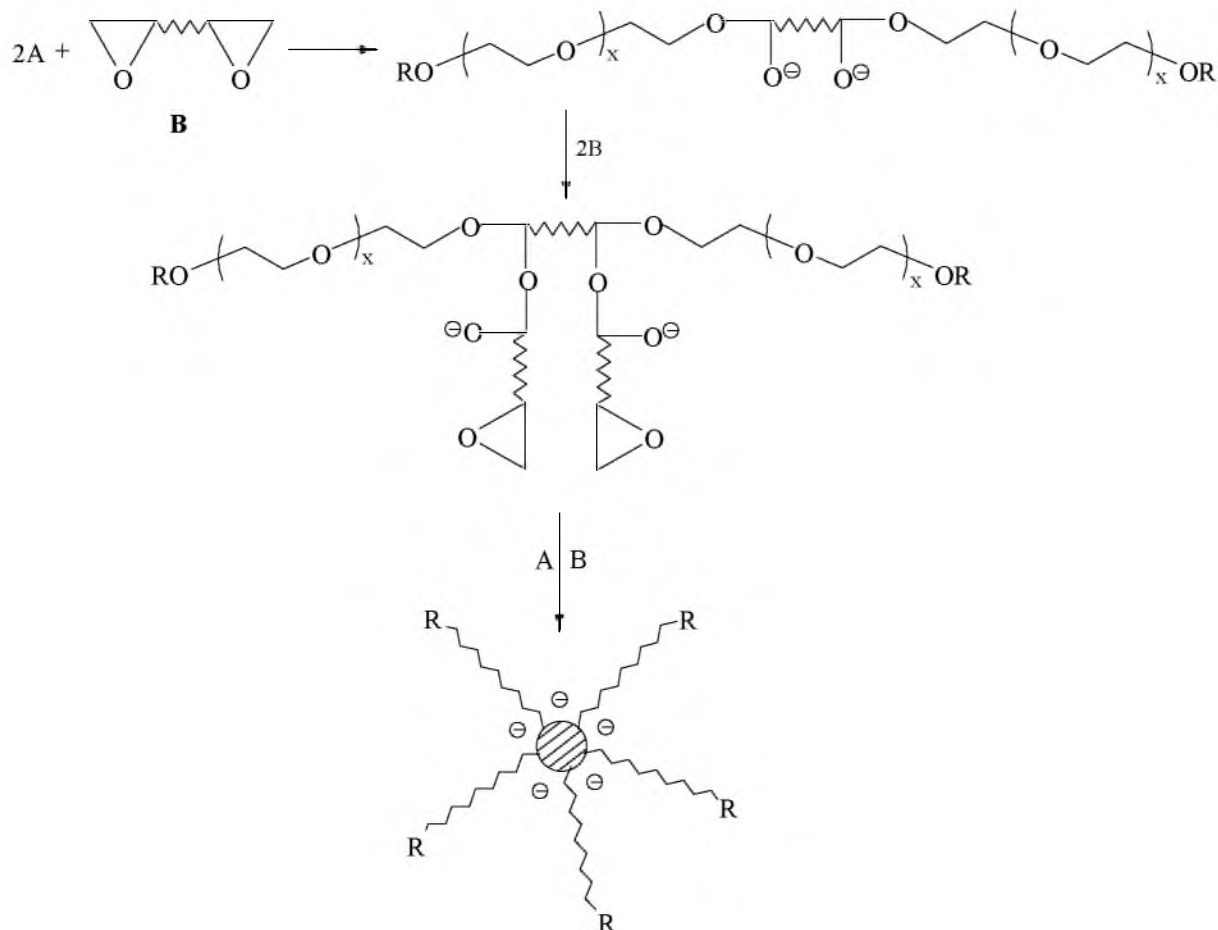
Nowa metoda otrzymania polimeru gwiaździstego została opisana przez Penczka [87]. Zastosowano liniowy prekursor polimeryzacji zawierający jedną grupę aktywną, którego dalsze użycie prowadziło do otrzymania makrocząsteczek o konkretnie określonej liczbie odgałęzień, a synteza prowadzona była w trzech etapach, bez konieczności wyodrębniania produktów przejściowych:

- 1) Przy użyciu inicjatorów polimeryzacji: *tert*-BuOK, *tert*-BuOCs i CH₃(OCH₂CH₂)OK, w wyniku polimeryzacji anionowej tlenku etylenu, w roztworze tetrahydrofuranu otrzymano liniowe makrocząsteczki (prekursory) (schemat 38).



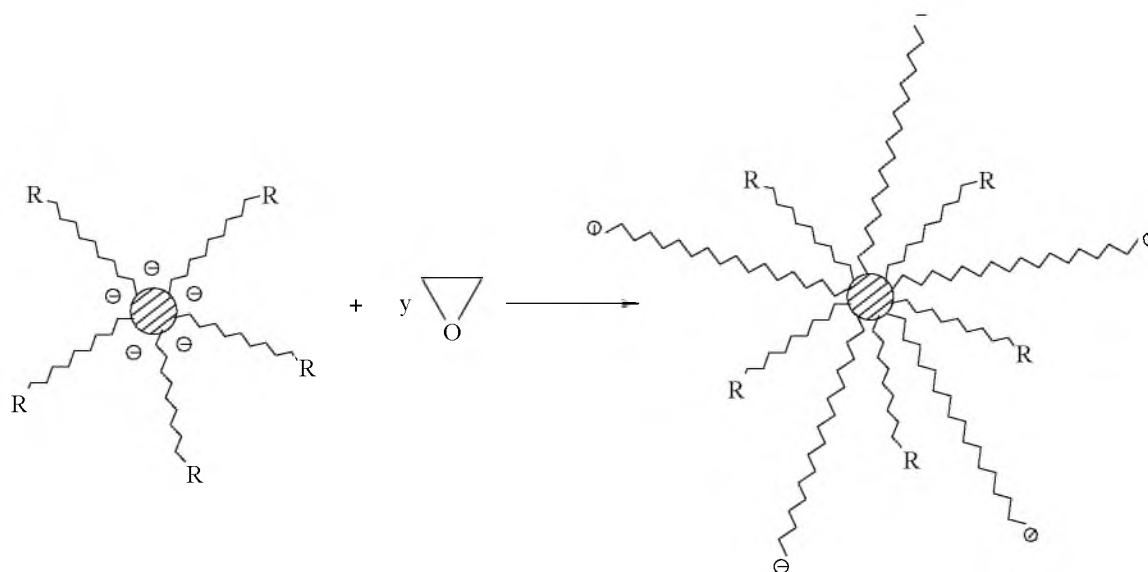
Schemat 38. Etap I - synteza prekursora

- 2) Do mieszaniny oligomerów (A) wprowadzono związek dioksiranowy (B) w wyniku czego otrzymano polimer gwiaździsty zawierający reaktywny rdzeń i wychodzące z niego ramiona (schemat 39).



Schemat 39. Etap II – tworzenie polimeru gwiaździstego

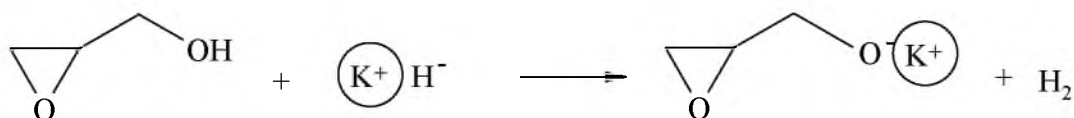
- 3) Utworzenie II generacji ramion z końcowymi grupami alkoholowymi, które przekształcono w różne grupy funkcyjne (fosforanowe, sulfonowe i karboksylanowe) (schemat 40).



Schemat 40. Etap III- tworzenie II generacji ramion

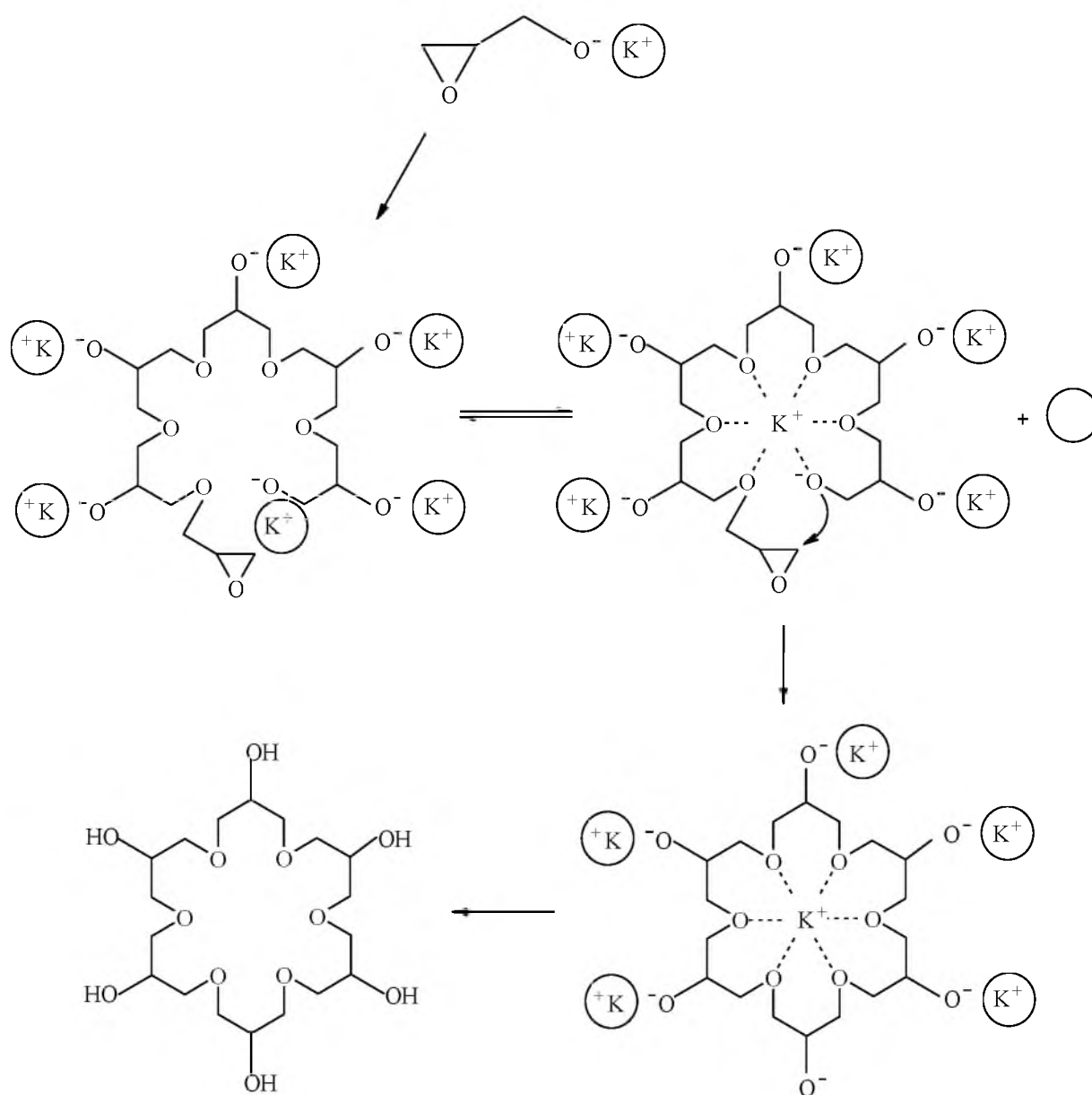
Stosując tą metodę otrzymano polietery gwiaździste o masach cząsteczkowych powyżej 100 000 przy liczbie ramion około 50.

Kolejną nowością w dziedzinie syntezy polietarów gwiaździstych było odkrycie, że glicydolan potasu otrzymany w reakcji glicydolu z wodorkiem potasu w obecności eteru 18-korona-6 w tetrahydrofuranie ulega samorzutnej oligomeryzacji (schemat 41) [88,89].



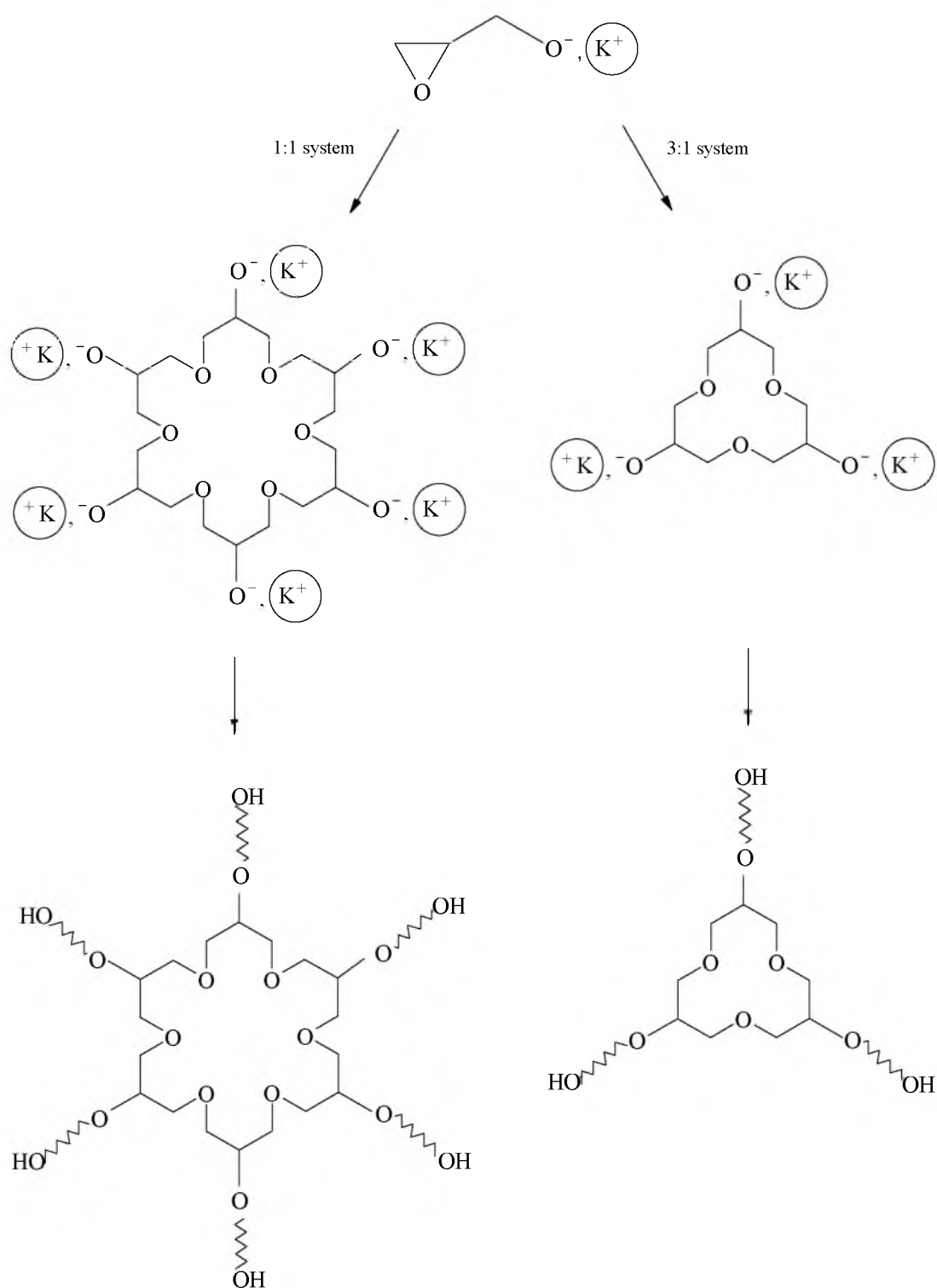
Schemat 41. Synteza glicydolanu potasu

Proces łączenia się cząsteczek glicydolanu potasu prowadzi do utworzenia się cyklicznego oligo(glicydolanu potasu) otaczającego przeciwjon K^+ , następnie przy udziale anionu alkoholowego tworzy się cykliczny oligoeter (schemat 42).



Schemat 42. Oligomeryzacja glicydolanu potasu prowadząca do cyklicznego polialkoholanu potasu

Zastosowanie powstałego oligomeru glicydolanu potasu jako makroinicjatora polimeryzacji oksiranów prowadzi do otrzymania polieterów gwiazdzistych (schemat 43) [90].



Schemat 43. Synteza polieterów gwiazdzistych z cyklicznego oligo(glicydolanu potasu)

Eter 18-korona-6 został zastosowany jako aktywator polimeryzacji i miał wpływ na liczbę merów w cyklicznym rdzeniu, czyli na liczbę centrów aktywnych co za tym idzie na liczbę ramion w polimerze. Możliwe jest także użycie jako makroinicjatora alkalidu K^-K^+ (15-

korona-5)₂ i eteru benzylo-glicydylowego [91], uzyskując w ten sposób polietery gwiaździste z sześcioma lub trzema ramionami, bądź też z dwoma i trzema.

Aktualnie gwiaździste polietery są badane pod kątem zastosowania. Dotychczas, polimery otrzymane na bazie tlenku etylenu, znalazły zastosowanie w medycynie jako składniki do otrzymywania hydrożeli i hydrofilizacji powierzchni. Są one także używane w katalizie międzyfazowej, ponieważ tworzą kompleksy z kationami metali, podobnie jak etery koronowe lub kryptandy [92]. Potencjalne możliwości jakie wnoszą gwiaździste i rozgałęzione polimery otrzymane na bazie tlenku etylenu, opisał w swojej pracy przeglądowej Merril [93].

W ostatnich latach użyto tlenku propylenu w kopolimeryzacji z CO₂ stosując układ (Zn-Co-DMC) jako katalizator w obecności kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowo(trimezynowego) otrzymując gwiaździste oligoetero-triole [94] oraz polimery gwiaździste z czterema lub sześcioma ramionami zsyntezowane w podobnym układzie inicjowane kwasami karboksylowymi z czterema i sześcioma grupami funkcyjnymi [95].

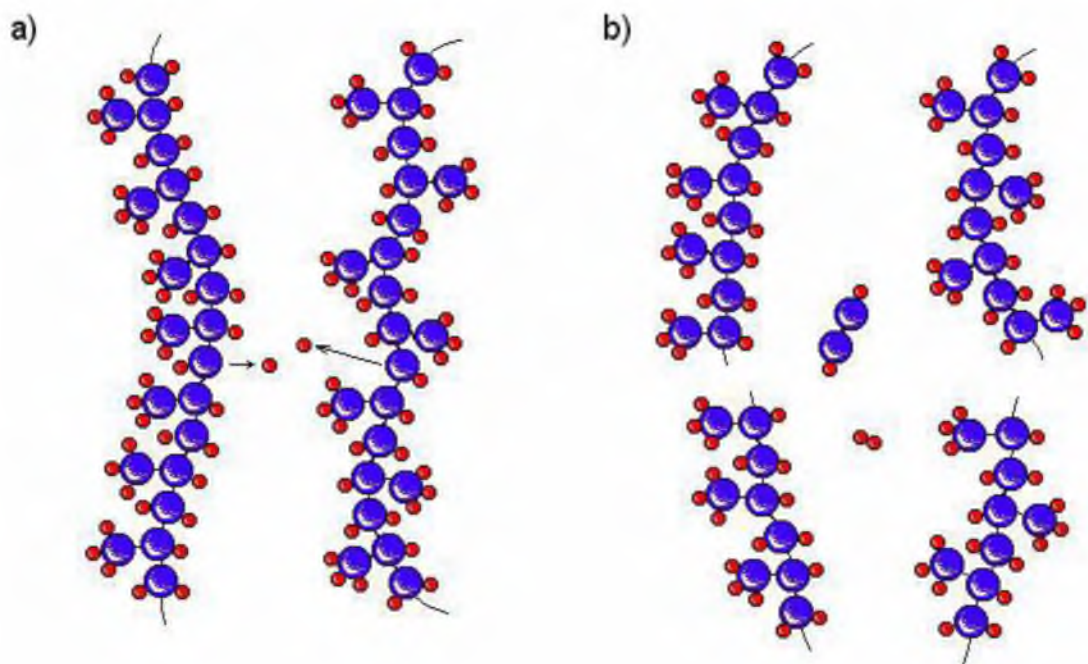
2.4. Synteza polieterów usieciowanych

Sieciowanie jest procesem łączenia się ze sobą makrocząsteczek w trójwymiarową sieć o nieskończone dużych wymiarach (definicja Carothersa). Sieciowanie może następować za pomocą oddziaływań międzycząsteczkowych van der Waalsa lub za pomocą kowalencyjnych wiązań chemicznych.

Polimery usieciowane charakteryzują się nierozpuszczalnością, nietopliwością oraz ograniczonym pęcznieniem [69]. Brak rozpuszczalności i topliwości nie musi być wywołany sieciowaniem makrocząsteczek, innymi możliwymi przyczynami mogą być np. niezwykle wysokie masy molowe, silnie międzycząsteczkowe drugorzędowe wiązania walencyjne lub brak odpowiedniego rozpuszczalnika. Do metod syntezy polieterów usieciowanych można zaliczyć metody radiacyjne oraz inne np. żelowanie.

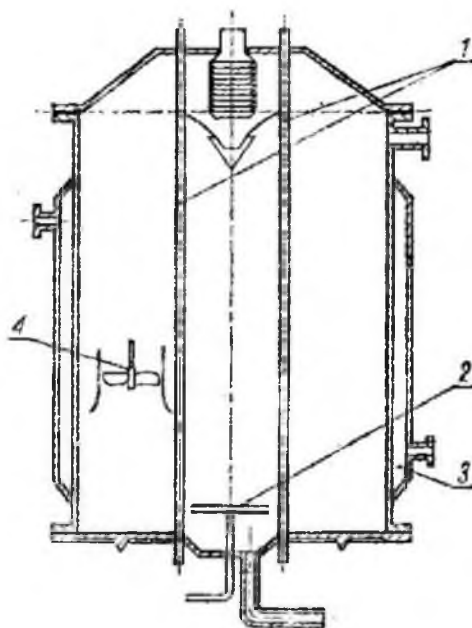
2.4.1. Metody radiacyjne

Podstawowym procesem zachodzącym w cząsteczce polimeru poddanego działaniu promieniowania jonizującego jest oderwanie atomu wodoru (jako najslabiej związanego atomu w polimerze). Reakcja ta jest nieodwracalna, oderwany wodór nie powraca do macierzystej cząsteczki tylko łączy się z innym oderwanym atomem wodoru tworząc cząsteczkę H_2 . Obecność H_2 (ok. 95%) wykazują badania składu gazu powstającego nad cząsteczkami polimeru naświetlanego wiązką promieniowania jonizującego. Dehydrogenacja powoduje degradację polimeru będącą skutkiem powstawania miejsc wolnorodnikowych lub pękania łańcucha i powstawania małych cząsteczkowych fragmentów (schemat 44).



Schemat 44. Wpływ promieniowania jonizującego na cząsteczki polimeru: a) odrywanie atomów wodoru, b) degradacja cząsteczek

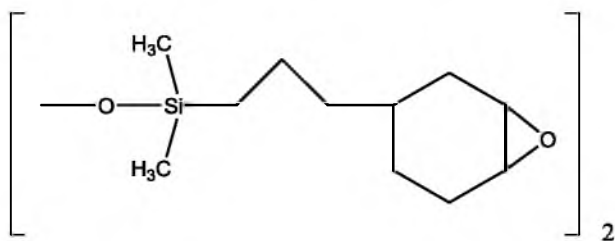
Destrukcje powstające w łańcuchach spowodowane odłączaniem się atomów wodoru mogą się przyczynić do łączenia się sąsiednich łańcuchów (sieciowania) a powstająca nowa konfiguracja cząsteczkowa istotnie wpływa na właściwości zmodyfikowanego w ten sposób polimeru. Polimery mogą być sieciowane radiacyjnie w stanie stałym oraz w roztworze, jednakże sieciowanie w stanie stałym wymaga większych dawek. Synteza odbywa się w reaktorach radiacyjnych (schemat 45).



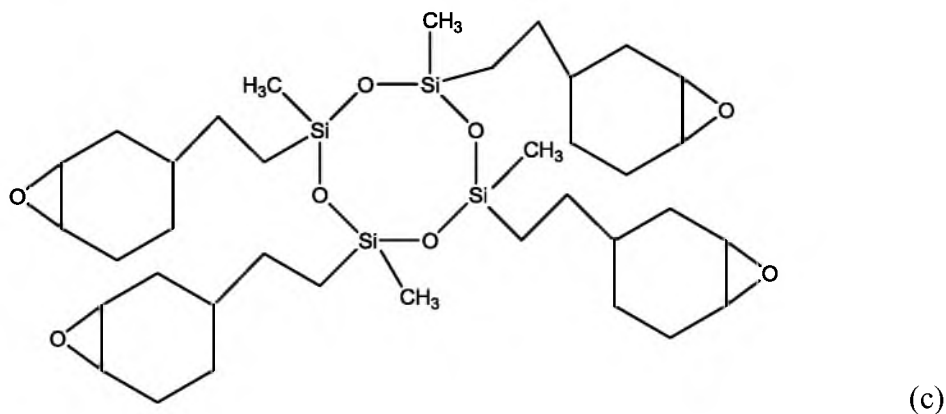
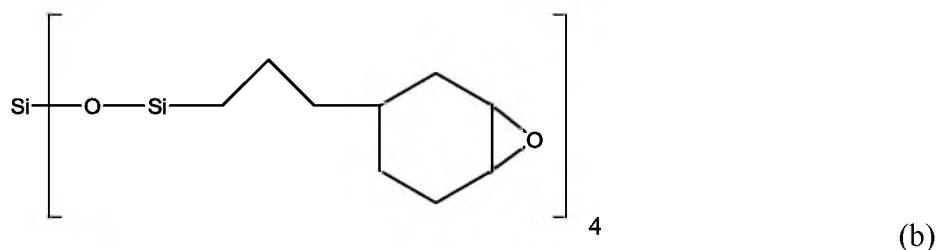
Schemat 45. Reaktor radiacyjny; 1-zasobnik kształtek ^{60}Co , 2-dyspergator gazu, 3-chłodzenie, 4-mieszadło

Radiacyjne sieciowanie polimerów ma za zadanie utworzenie nowego materiału o pewnych pożądanych właściwościach, które zwiększają znacznie ich wartość handlową [96-100]. Przykładem jest polepszanie struktury i własności polietylenu stosowanego do wyrobu sprzętu medycznego jednorazowego użytku oraz wytwarzanie materiałów termokurczliwych (wykorzystywanych w produkcji rurek i taśm termokurczliwych). Materiały te mają właściwość "pamięci kształtu", czyli przybierania w wyniku ogrzania formy nadanej im wcześniej w fazie produkcji, choć później odpowiednio zmienionej.

Kolejną z metod syntezy polieterów usieciowanych jest fotopolimeryzacja kationowa monomerów [101], zawierających w cząsteczce dwa lub więcej pierścieni oksiranowych (schemat 46).



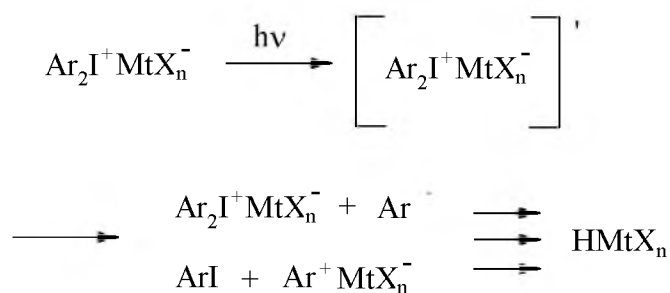
(a)



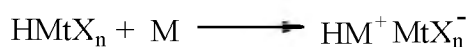
Schemat 46. Przykłady związków zawierających dwa lub więcej pierścieni oksiranowych

Szybkość polimeryzacji zależy w znacznym stopniu od budowy chemicznej soli onionych stosowanych w charakterze fotoinicjatorów. Polimeryzacja nie zachodzi w układach w których nie występują fotoinicjatory, nawet przy dużych dawkach promieniowania (>10 Mrad).

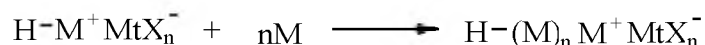
Na schematach 47-49 przedstawiono przebieg polimeryzacji monomeru oznaczonego „M”, pod działaniem promieniowania UV i w obecności fotoinicjatora.



Schemat 47. Homolityczne lub heterolityczne otwarcie wiązania węgiel - jod



Schemat 48. Protonacja monomeru



Schemat 49. Wzrost łańcucha polimeru

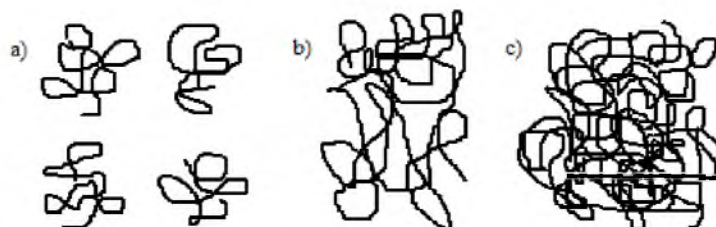
Oddziaływanie promieni UV z solą diarylojodoniową powoduje wzbudzenie soli, która rozkłada się w konsekwencji homolitycznego lub heterolitycznego otwarcia wiązania węgiel-jod (schemat 47). Produktami reakcji są reaktywne kationy, kationorodniki i wolne rodniki, które ulegają reakcji z monomerem i z rozpuszczalnikiem, generując kwas HMtX_n oraz inne produkty. Jeśli HMtX_n jest silnym kwasem Brønsted'a, wówczas zachodzi protonacja monomeru (schemat 48) i inicjowanie polimeryzacji, a następnie wzrost łańcucha polimeru (schemat 49).

Podobne rezultaty uzyskano w polimeryzacji przeprowadzonej pod działaniem strumienia elektronów lub promieniowania γ bez użycia inicjatorów oraz w temperaturze pokojowej [101].

Należy zauważyć, że długotrwały proces napromieniowywania dawką znacznie przekraczającą potrzeby obróbki radiacyjnej doprowadza polimer, niezależnie od temperatury, do zwęglenia radiacyjnego, czyli tzw. całkowitego odwodornienia.

2.4.2. Inne metody syntezy

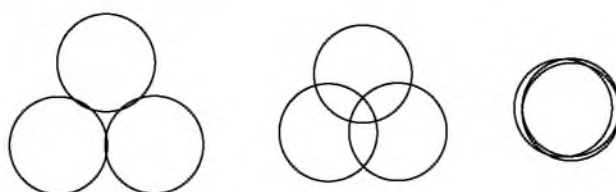
Mechanizmem żelowania nazywamy proces prowadzący do utworzenia się makrożeli, czyli stanu, w którym stężenie polimeru w roztworze jest tak duże, że poszczególne makrocząsteczki nie mogą się dłużej poruszać jako samodzielne jednostki (schemat 50) [102-105]. Proces ten zachodzi w układzie polimer-rozpuszczalnik.



Schemat 50. Przejście makrocząsteczek: a) z rozcieńczonego roztworu, b) do stężonego roztworu, c) do żelu

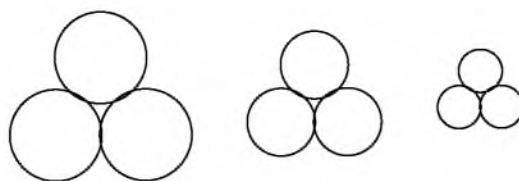
Do dwóch najważniejszych mechanizmów żelowania można zaliczyć następujące procesy:

- a) Segmenty łańcuchów kłębków polimeru nasuwają się jeden na drugi, przenikają wzajemnie i polimer staje się splątany; następuje zamknięcie roztworu między makrocząsteczkami (polietylen, poliestry) (schemat 51);



Schemat 51. Mechanizm żelowania „a”

- b) Następuje kontrakcja kłębków, które tworzą indywidualne struktury komórkowe (polistyren, poliakrylany) (schemat 52).



Schemat 52. Mechanizm żelowania „b”

Struktura kłębków polimeru i ich wzajemne oddziaływanie determinuje budowę żelu. Do żelów trwale usieciowanych, czyli tworzących się za pomocą wiązań chemicznych (kowalencyjnych) należą m.in. polistyren usieciowany przy pomocy diwinylobenzenu. Żaden rozpuszczalnik nie jest w stanie rozerwać wiązań kowalencyjnych łączących ze sobą poszczególne makrocząsteczki. Cechą charakterystyczną odróżniającą żele od ciał stałych jest to, że w żelach duże fragmenty makrocząsteczek mają znaczną swobodę poruszania się, która tylko częściowo zależy od budowy makrocząsteczek. Dużą swobodę obrotu wykazują np. polietylen, polietery, polidieny, małą natomiast polistyren i poli(winylokarbazol). Kolejną cechą charakteryzującą swobodny obrót segmentów jest stopień usieciowania, im większy tym powoduje tworzenie się krótszych segmentów. Wraz ze zwiększeniem się stopnia usieciowania żel staje się coraz bardziej zwarty, twardy i kruchy (polistyren i poli(metakrylan metylu) tworzą kruche makrożele, natomiast poliizobutylen, kauczuk naturalny i polietery dają makrożele bardziej elastyczne) [69].

2.5. Oligoetero-poliiole jako najważniejsze komponenty do produkcji przemysłowej poliuretanów

Oligoetero-poliiole są związkami o długich elastycznych łańcuchach, zakończonymi co najmniej dwoma grupami hydroksylowymi. Stanowią one zwykle około 2/3 składu poliuretanów (PUR). Nadają PUR elastyczność i miękkość, odporność na niskie temperatury i są zwykle najtańszymi składnikami PUR [106], dlatego są one rewelacyjnym komponentem do produkcji przemysłowej PUR (tabela 2) [9,107].

Tabela 2. Schematyczny podział polioli ze względu na budowę chemiczną oraz ich udział w produkcji pianek PUR

Poliole polieterowe (76% mas.)	Poliole poliestrowe (19% mas.)	Inne poliole (5% mas.)
<ul style="list-style-type: none">• z poli(tlenku propylenu) oraz kopolimeru tlenków propylenu i etylenu,• z politetrahydrofuranu (THF),• częściowo zakończone grupą aminową.	<ul style="list-style-type: none">• liniowe i w niewielkim stopniu rozgałęzione alifatyczne poliestry,• aromatyczne,• z poli(ϵ-kapolaktonu),• poliwęglanowe.	<ul style="list-style-type: none">• akrylowe,• z surowców naturalnych,• zmniejszające palność,• polibutadienowe,• z recyklingu.

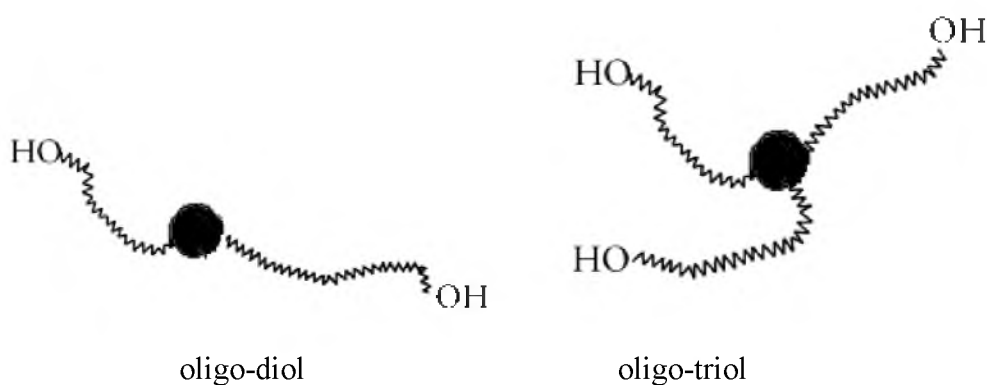
Z trzech wyżej wymienionych podstawowych grup polioli, polieterole odgrywają obecnie najważniejszą rolę ze względu na ich udział w produkcji pianek poliuretanowych (PPUR). Elastyczne (blokowe) PPUR z udziałem polioli polieterowych wykazują szczególnie dobre właściwości, dlatego też jest duże zapotrzebowanie na ten typ surowca [1].

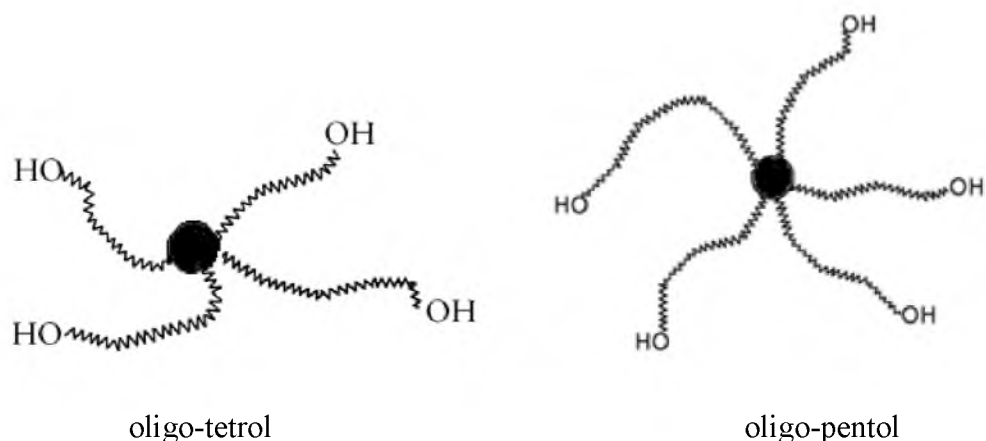
2.5.1. Ogólna charakterystyka oligoetero-polioli oraz poliuretanów

Oligoetero-poliole stosowane do wytwarzania PUR są oligomerami tlenków alkilenowych polimeryzowanych na glikolach oraz alkoholach o większej liczbie grup hydroksylowych lub rzadziej aminach [106]. Reakcja zachodzi w temperaturze 80-200°C pod ciśnieniem 0,1 – 1 MPa w obecności katalizatorów kationowych, anionowych lub metaloorganicznych [108,109]. Oligoetero-poliole są bezbarwnymi, niełotnymi, nierozpuszczalnymi w wodzie cieczami o lepkości 300 – 500 mPa·s w temperaturze pokojowej, rozpuszczają się natomiast w rozpuszczalnikach organicznych takich jak alkohole, estry, ketony, węglowodory. Są odporne na hydrolizę, a stosunkowo mało odporne na utlenianie, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze.

Większość oligoetero-polioli stosowanych do wyrobu PUR otrzymuje się w polimeryzacji tlenku propylenu lub kopolimeryzacji tlenku propylenu i tlenku etylenu. Zastosowanie samego tlenku etylenu do otrzymania PUR jest bardzo ograniczone ze względu na to, iż są one rozpuszczalne w wodzie i mało odporne hydrolitycznie. Mechanizm polimeryzacji tlenku alkilenowego wpływa na właściwości oligoetero-poliolu, a tym samym na strukturę i właściwości PUR.

Najbardziej znaczącymi polieterami, pod względem aplikacyjnym, są polimery tlenku etylenu i tlenku propylenu oraz ich kopolimery, zawierające dwie lub więcej (2 do 8) grup hydroksylowych (OH). Na schemacie 53 przedstawiono budowę oligoetero – polioli z dwoma, trzema, czterema i pięcioma grupami OH [110-115].





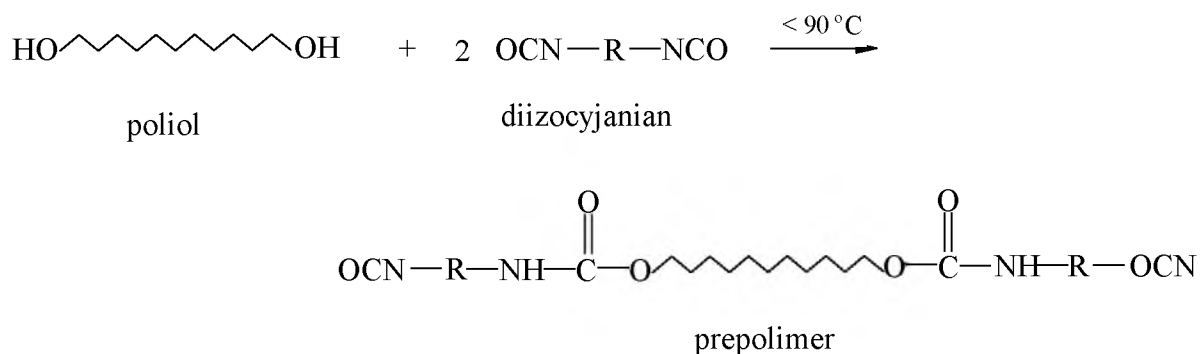
gdzie: oznacza fragment pochodzący od inicjatora

Schemat 53. Budowa oligoetero-polioli z dwoma, trzema, czterema i pięcioma grupami OH [10]

Oligoetero-poliole są produktami do otrzymywania poliuretanów – grupy materiałów polimerowych, których rozwój rozpoczął się ponad 75 lat temu [3] i nadal cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na ogromny wzrost zapotrzebowania.

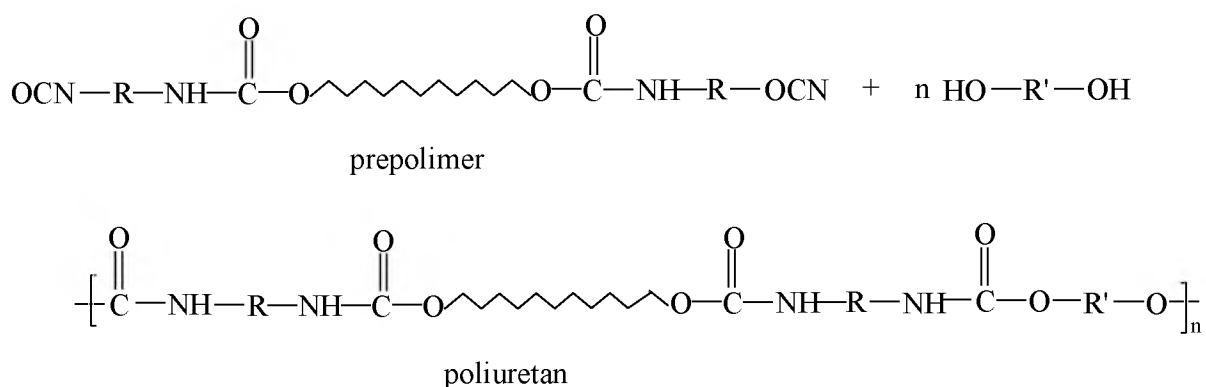
Istnieją dwie metody wytwarzania poliuretanów: metoda jednoetapowa i metoda prepolimerowa [1]. Metoda jednoetapowa wytwarzania PUR jest prowadzona bez udziału rozpuszczalników, zwykle w obecności katalizatorów. Metoda ta jest stosowana przede wszystkim w procesie formowania pianek PUR. Wszystkie składniki, takie jak: izocyjaniany, poliole, przedłużacze łańcucha i inne dodatki (katalizatory, emulgatory, środki spieniające, napelniacze, antypiryny) są intensywnie mieszane i w krótkim czasie dozowane do formy. Często wstępnie przygotowuje się mieszanki składników, które ze sobą reagują tzw. „masterbace” (np. poliole, woda, przedłużacze łańcucha, katalizatory itd.). Umożliwia to dozowanie tylko dwóch komponentów: izocyjanianowego i polioliowego [116].

Druga metoda wytwarzania PUR wykorzystuje tzw. prepolimery. Jest to metoda dwuetapowa. Na pierwszym etapie otrzymuje się oligomery zakończone grupami izocyjanianowymi. W tym celu polioli poddaje się reakcji z nadmiarem diizocyjanianu (schemat 54).



Schemat 54. Otrzymywanie oligomerów zakończonymi grupami izocyjanianowymi

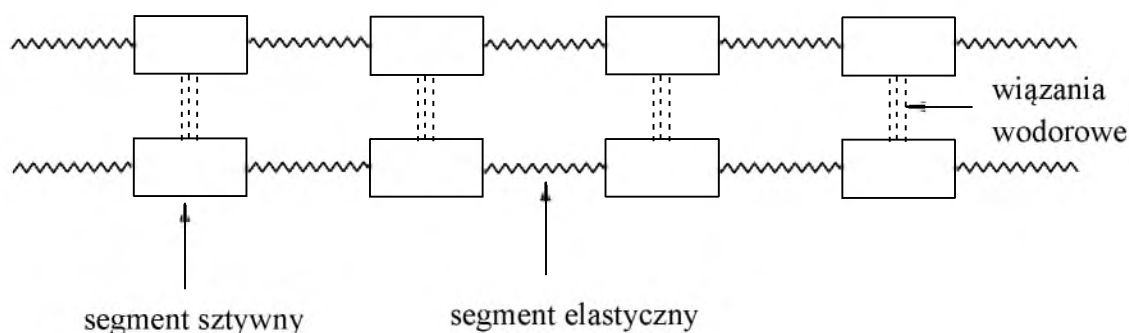
Na drugim etapie prepolimer jest poddawany reakcji z przedłużaczem łańcucha (np. glikol etylenowy, dietylenowy, butano-1,4-diol, małowartościowa diamina, hydrazyna, dicyjanodiamid [117,118]) prowadzącej do otrzymania wielkocząsteczkowego PUR (schemat 55) [1].



Schemat 55. Reakcja prepolimeru z przedłużaczem łańcucha

Technika ta stosowana jest głównie w procesie wytwarzania elastomerów, powłok, kitów i elastycznych pianek.

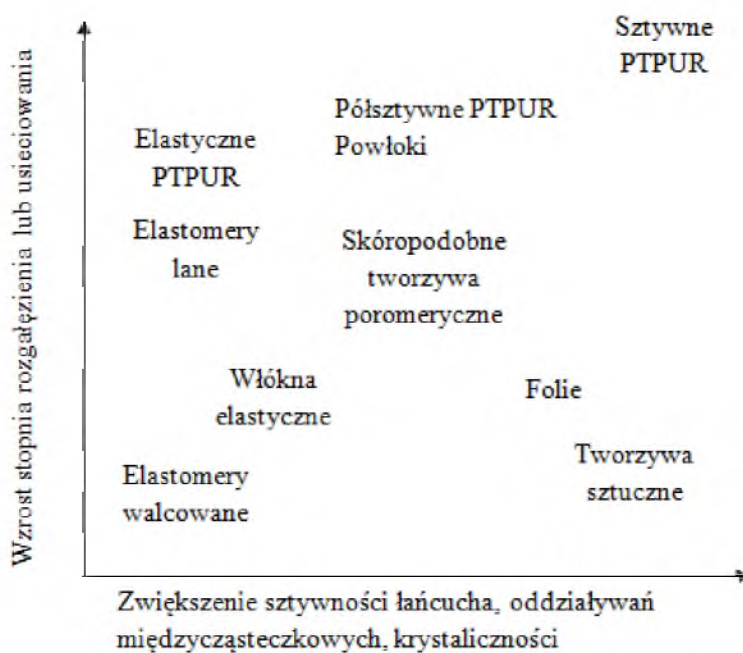
Poliuretany są polimerami segmentowymi, składającymi się na przemian z segmentów sztywnych, powstających z diizocyjanianu i środka przedłużającego łańcuch [119] i segmentów elastycznych (giętkich) zbudowanych z makrodiolu lub polioliu (schemat 56).



Schemat 56. Schemat budowy łańcucha liniowego segmentowego PUR

Segmenty te są niemieszalne, różnią się długością, poziomem oddziaływań międzycząsteczkowych i zdolnością do krystalizacji [120].

Na schemacie 57 przedstawiono wpływ charakterystyki PUR na ich właściwości [104].



Schemat 57. Wpływ charakterystyki PUR na ich właściwości [106]

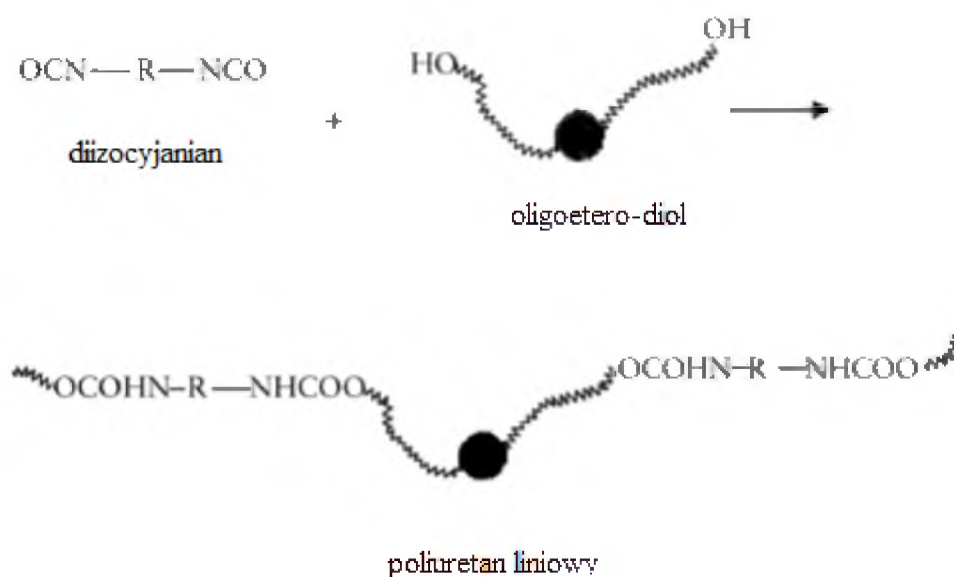
Występuje ścisła zależność między właściwościami PUR segmentowych a ich budową chemiczną i strukturą fizyczną. Właściwości PUR są wynikiem nakładania się, nieraz dość skomplikowanego, wielu parametrów ich budowy cząsteczkowej i struktury nadcząsteczkowej, takich jak: giętkość segmentów, wielkość segmentów elastycznych i sztywnych, wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, wielkość i symetria pierścieni

aromatycznych, splątanie łańcuchów, orientacja segmentów, wiązania sieciujące, rozdział mikrofazowy i krystalizacja [106].

2.5.2. Metody syntezy oligoeterodioli do otrzymywania elastomerów poliuretanowych

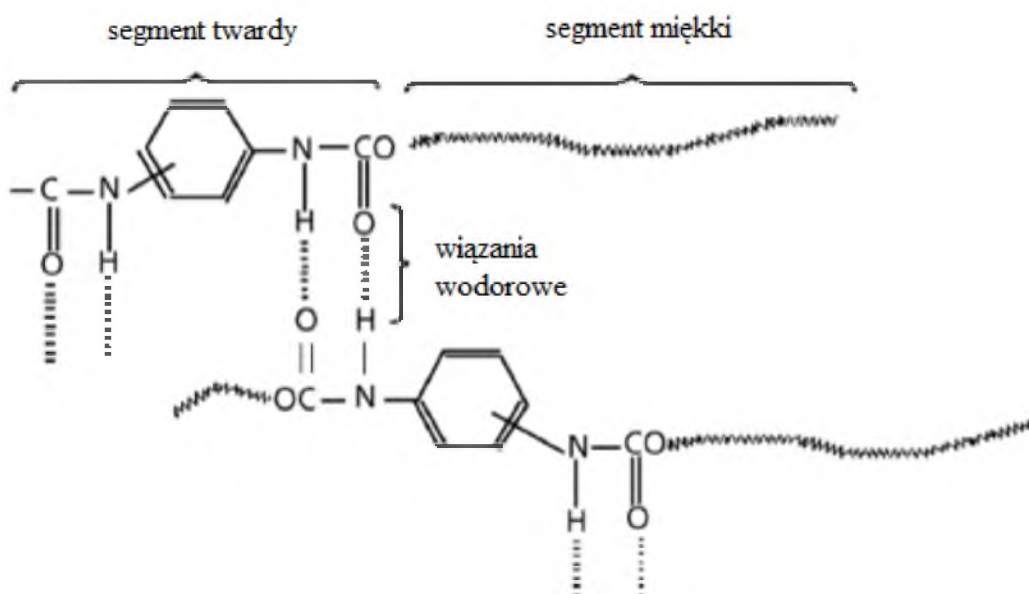
Elastomery poliuretanowe (EPUR) to grupa poliuretanów stosowanych w postaci litych warstw o grubościach większych niż w przypadku lakierów i klejów, które mogą być wytwarzane i przetwarzane w różny sposób. Ze względu na sposób przetwarzania można podzielić EPUR na trzy główne grupy: elastomery termoplastyczne, lane i walcowane. Surowcami do syntezy termoplastów PUR są związki o funkcjonalności 2, np. polieterodiole [121], poliestrodiole i alifatyczne poliwęglanodiole [122]. Lane elastomery PUR wytwarza się metodą prepolimerową w której konieczne jest zastosowanie substratów o budowie liniowej oraz metodą jednoetapową w której mogą być stosowane także substraty o funkcyjności >2 [1]. Elastomery walcowane to materiały otrzymywane z elastomerów będących prepolimerami o średniej masie molowej 20000-30000 g/mol, zakończonych grupami hydroksylowymi. Do tej grupy można zaliczyć wytwarzane w procesie walcowania fluoroelastomery poliuretanowe opracowane przez Turriego i jego zespół [123].

Podobnie jak inne poliuretany, elastomery otrzymuje się w reakcji diizocyjanianów, oligodioli i środków przedłużających i/lub sieciujących. W wyniku poliaddycji oligodioli i w obecności diizocyjanianu powstaje poliuretan liniowy (schemat 58) [110-115].



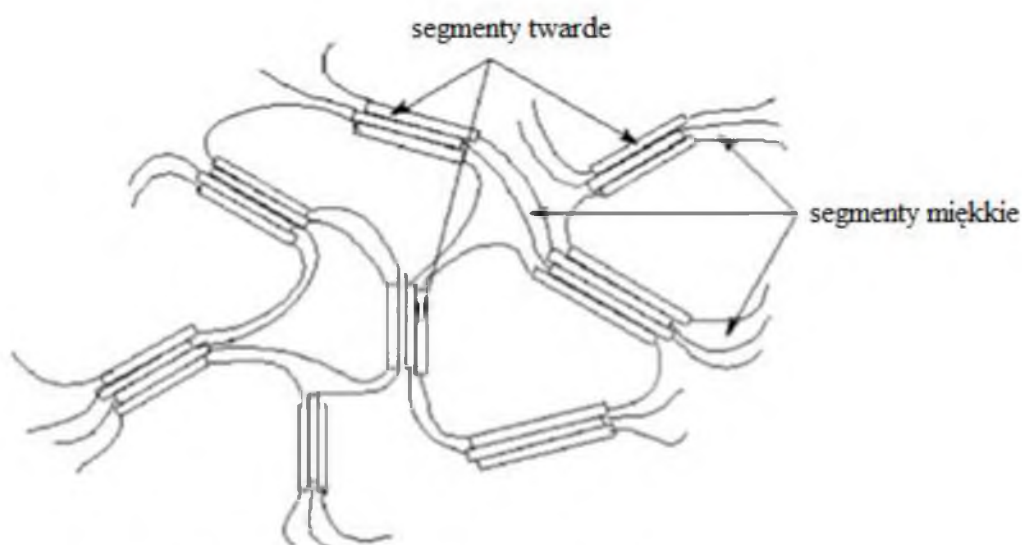
Schemat 58. Reakcja poliaddycji w wyniku której powstaje poliuretan liniowy [10]

W wyniku syntezy powstaje polimer dwufazowy zbudowany z fazy miękkiej i fazy twardej (schemat 59).



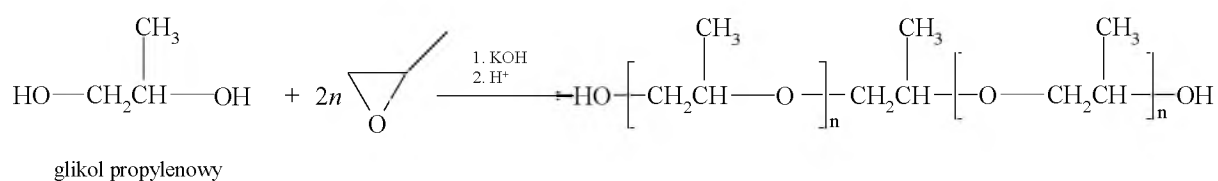
Schemat 59. Segmenty twarde i miękkie w elastomerze poliuretanowym [10]

O właściwościach tych materiałów decyduje szereg czynników: rodzaj i proporcje substratów, w tym dodatków modyfikujących, zastosowana metoda wytwarzania i jej parametry (w tym m.in. sposób i parametry procesu przygotowania substratów, parametry i sposób wygrzewania, sposób sezonowania). Elastomery poliuretanowe mają strukturę usieciowaną (schemat 60). Są niezwykle elastyczne dzięki możliwości oddziaływania długich łańcuchów polimeru za pomocą wiązań wodorowych. W wysokich temperaturach wiązania wodorowe zanikają i poliuretan staje się typowym polimerem termoplastycznym [124, 125].



Schemat 60. Struktura elastomeru poliuretanowego [10]

Oligoetero-diole syntezuje się najczęściej na drodze anionowej polimeryzacji tlenku propylenu w obecności katalizatora (KOH) i startera (glikol etylenowy, monopropylenowy lub dipropylenowy) [126-133] (schemat 61).

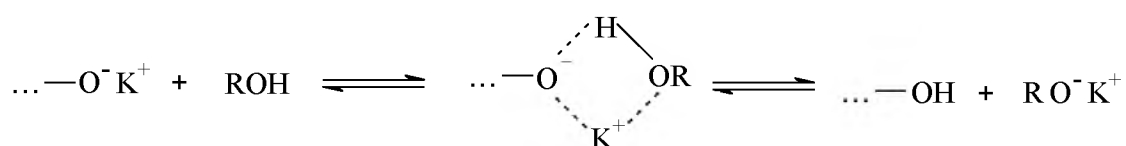


Schemat 61. Synteza oligoetero-diolu

W syntezie oligoetero-polioli, oprócz KOH, można stosować inne katalizatory, jednak ich znaczenie w produkcji przemysłowej jest dużo mniejsze. Wśród nich można wymienić [10]:

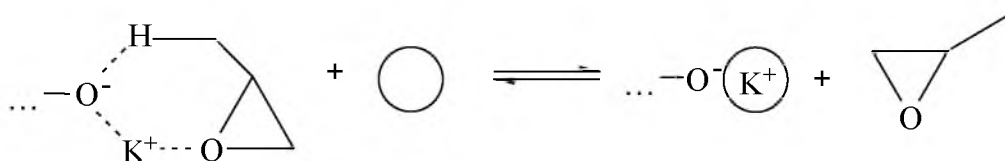
1. Katalizatory anionowe: NaOH, CsOH, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, naftalenidek wapnia, związki fosfazenowe.
2. Katalizatory kationowe: BF₃, PF₅, SbF₅, HPF₄, HSbF₆, CF₃SO₃H, Al(CF₃SO₃)₃, Y(CF₃SO₃)₃, Nd(CF₃SO₃)₃.
3. Katalizatory koordynacyjne: Al(OR)₃, Zn(OR)₂, porfiryniany, tetra fenyłowe związki glinu i cynku, Ti(OR)₄, katalizatory bimetaliczne (DMC) oparte na Zn₃[Co(CN)₆]₃.


Niekorzystną reakcją występującą w polimeryzacji anionowej tlenku propylenu prowadzącej do otrzymywania oligoetero-polioli jest reakcja przeniesienia łańcucha na monomer. Prowadzi ona do utworzenia frakcji monooli (makrocząsteczek zawierających jedną grupę OH) w konsekwencji powodując zmniejszenie masy cząsteczkowej polimeru. W celu ograniczenia reakcji przeniesienia łańcucha na monomer można prowadzić polimeryzację w obecności wprowadzanego dodatkowo alkoholu [134]. Ze względu na to, że alkohol jest silniejszym kwasem niż tlenek propylenu, w układzie zachodzi głównie deprotonacja grupy OH, natomiast deprotonacja grupy CH₃ w monomerze zachodzi w niewielkim stopniu. W efekcie przeniesienie łańcucha zachodzi głównie na alkohol (schemat 62).



Schemat 62. Reakcja przeniesienia łańcucha na alkohol

W kolejnych badaniach stwierdzono, że w polimeryzacji inicjowanej glicerynianem potasu z dodatkiem ligandów kompleksujących K⁺, takich jak dimetylosylfotlenek, N-metylkopirolidon, glikole polietylenowe i ich etery dimetylowe (glimy), udało się znacząco zmniejszyć reakcję przeniesienia łańcucha na monomer [10]. Szczególnie efektywny okazał się eter 18-korona-6 [135,136], gdyż za jego pomocą zredukowano liczbę podwójnych wiązań o 2-4 razy (schemat 63).



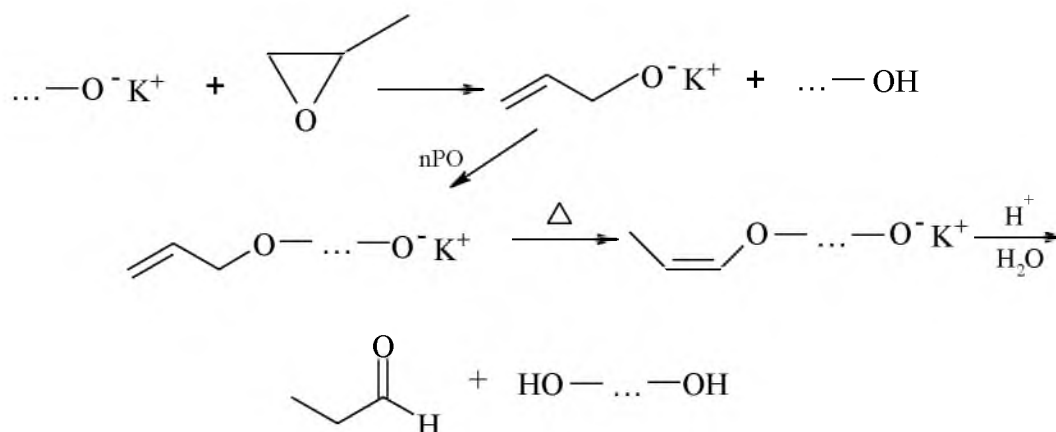
gdzie:  oznacza eter 18-korona-6

Schemat 63. Rozkład kompleksu centrum wzrostu łańcucha z monomerem w obecności eteru koronowego

W wyniku wzrostu szybkości propagacji, zmniejsza się szybkość przeniesienia łańcucha. Tlenek propylenu tworzy słaby kompleks z grupą alkoholową, natomiast eter

koronowy tworzy silny kompleks z K^+ , co powoduje, że reakcja przeniesienia łańcucha jest inhibowana [10].

Duże znaczenie w przemysłowej syntezie oligoetero-dioli ma reakcja, w której następuje izomeryzacja grupy allyloksy do grupy *cis*-propenyloksy w podwyższonej temperaturze (schemat 64) [137,138].



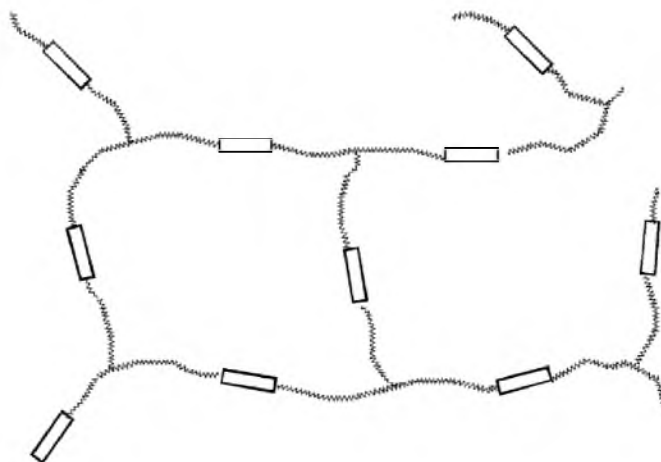
Schemat 64. Reakcja uboczna prowadząca do oligoetero-dioli

Obecnie jedna trzecia światowej konsumpcji elastomerów poliuretanowych EPUR jest wykorzystywana do produkcji obuwia. W większości są to podeszwy butów wykonane z elastomerów mikrokomórkowych.

2.5.3. Oligoetero-triole jako półprodukty do otrzymywania elastycznych pianek poliuretanowych

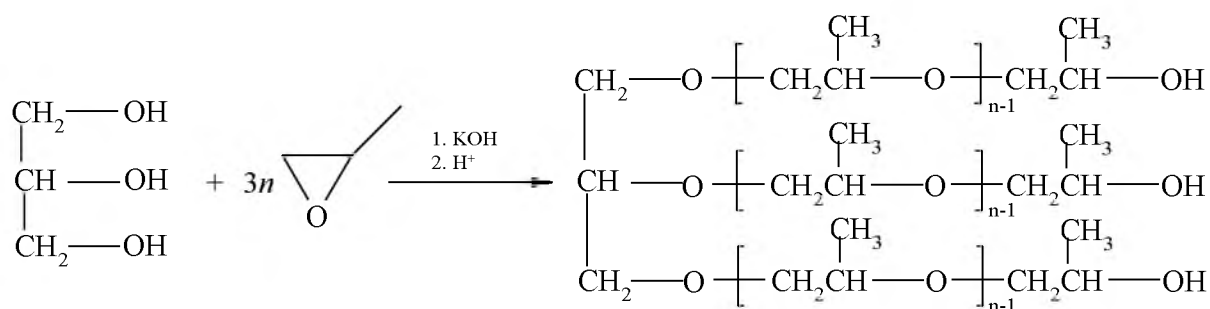
Elastyczne pianki poliuretanowe (EPPUR) są obecnie najbardziej rozwiniętą grupą materiałów porowatych pod względem różnorodności asortymentowej i aplikacyjnej, do produkcji których zużywa się około 1/3 surowców do syntezy PUR [139,140]. EPPUR otrzymuje się w wyniku reakcji oligoetero-triole zawierających trzy grupy OH z diizocyjanianem, finalnie powstaje poliuretan giętki o niskim stopniu usieciowania i nieskończenie wysokiej masie cząsteczkowej. Służy on do wytwarzania elastycznych pianek szeroko stosowanych w przemyśle samochodowym (jako siedzenia, zagłówki, podłokietniki, deski rozdzielcze, podsufitki, koła kierownicy, maty podłogowe, elementy izolacji akustycznej), meblowym (siedziska, oparcia, podglówki, podłokietniki) oraz budownictwem (profile do uszczelniania okien i drzwi, elementy izolacji akustycznej ścian, maty

wygluszające pod wykładziny podłogowe) [141-144]. Strukturę EPPUR przedstawiono na schemacie 65.



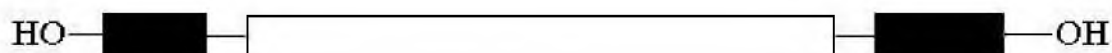
Schemat 65. Hipotetyczna struktura poliuretanu usieciowanego [10]

Biorąc pod uwagę jako kryterium podziału EPPUR gęstość pozorną, można wyróżnić ich trzy rodzaje: lekkie - o gęstości pozornej 10-21 kg/m³, średnie - o gęstości pozornej 22-40 kg/m³ oraz ciężkie - o gęstości pozornej 41-120 kg/m³. Wszystkie z wymienionych typów pianek syntezuje się z tradycyjnych polioli wytwarzanych na bazie gliceryny z użyciem tlenku etylenu (EO w ilościach 10-15%) i tlenku propylenu (PO w ilościach 85-90%) [1]. Reakcję służącą do otrzymywania oligoetero-trioli przedstawiono na schemacie 66 [10] z zastosowaniem jako startera gliceryny [124-131; 145-148].



Schemat 66. Synteza oligoetero-triolu

Do otrzymywania giętkich pianek poliuretanowych stosowane są także kopolimery tlenku propylenu z tlenkiem etylenu PO-EO [10]. Na schemacie 67 przedstawiono schematy kopolimerów PO-EO.



kopolimer blokowy PO - EO z terminalnymi blokami poli(EO)



kopolimer blokowy PO - EO z wewnętrznym blokiem poli(EO)



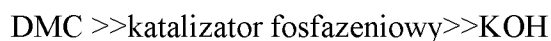
kopolimer naprzemienny PO - EO

Schemat 67. Kopolimery PO-EO [10]

Największą część światowej produkcji oligoeterów stanowią oligoetero-triole w postaci kopolimerów naprzemiennych PO-EO.

2.5.4. Technologia wytwarzania oligoeterodioli i oligoeterotrioli

Reakcje otrzymywania polietero-polioli na dużą skalę, prowadzi się w obecności katalizatorów. Najbardziej rozpowszechniona jest polimeryzacja anionowa z użyciem stężonego roztworu wodorotlenków metali alkalicznych np.: NaOH, KOH. Stosowane są też metody addycji z użyciem katalizatorów fosfazeńowych [149,150] oraz cyjanków bimetalicznych np. cyjanków kobaltowo-cynkowych (DMC) [151]. Aktywność katalizatorów stosowanych do otrzymania polietero-polioli zmniejsza się w następującym szeregu [1]:



Proces technologicznego otrzymywania oligoetero-polioli składa się z kilku charakterystycznych etapów [10]:

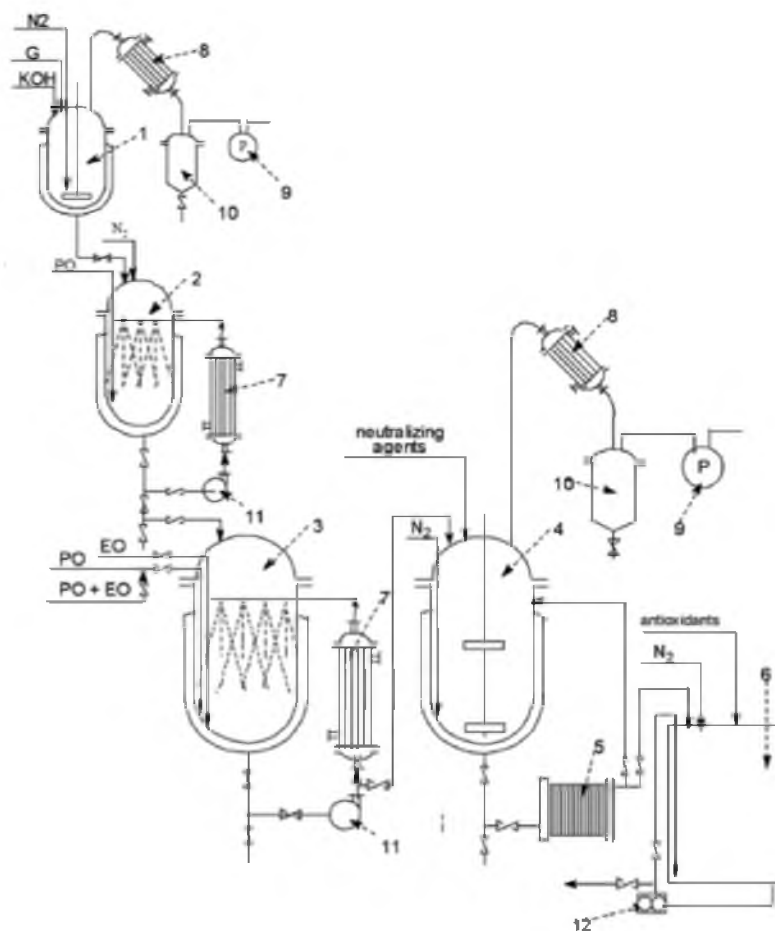
1. Przygotowanie roztworu starter-katalizator.
2. Polimeryzacja anionowa tlenków alkilenowych z użyciem starterów polioliowych.
3. Trawienie.

4. Odgazowanie (usunięcie nieprzereagowanego monomeru).
5. Oczyszczanie oligoetero-poliolu (usunięcie katalizatora).
6. Stabilizacja (dodanie antyoksydantów).

Metoda używana na szeroką skalę do otrzymywania oligoetero-polioli z zastosowaniem polimeryzacji anionowej jest metodą nieciągłą. Fakt ten można wytłumaczyć dużą różnorodnością produkowanych polioli w tym samym reaktorze oraz stosunkowo małą szybkością polimeryzacji. W historii produkcji poliuretanów odkryto ciągłe metody syntezy polioli przy zastosowaniu anionowej polimeryzacji, lecz niestety ze względu na małą skalę produkcji nie wykorzystano ich w przemyśle [10].

2.5.4.1. *Synteza katalizowana wodorotlenkiem potasu (KOH)*

Najważniejszym katalizatorem stosowanym w przemyśle do syntezy oligoetero-polioli jest wodorotlenek potasu KOH. Dzięki niemu możliwe jest otrzymanie polimerów o masach cząsteczkowych w zakresie 5000-6500, lecz warunkiem jest minimalny udział (<0,01%) zawartości wody. Proces produkcji oligo-poliolu metodą anionowej polimeryzacji tlenku propylenu katalizowana wodorotlenkiem potasu odbywa się w reaktorze, którego schemat przedstawiono poniżej (schemat 68) [10].



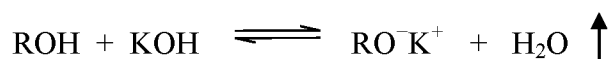
Schemat 68. Schemat przedstawiający produkcję oligoetero-polioli metodą anionowej polimeryzacji [10]

Proces syntezy składa się z sześciu następujących etapów:

1. Przygotowanie roztworu starter-katalizator.

Starter jest mieszany z wodnym roztworem KOH (o stężeniu 40-50%) lub z KOH o czystości 85-90%, w reaktorze 1. W celu otrzymania polietero-polioli w masach cząsteczkowych w zakresie 3000-3600 wymagane jest, aby stężenie KOH stanowiło 11-15% stężenia startera.

Woda, która pochodzi z roztworu katalizatora oraz z reakcji równowagowej (schemat 69) jest usuwana w wyniku destylacji próżniowej w temperaturze 110-130°C.



Schemat 69. Synteza alkoholanu inicjującego anionową polimeryzację tlenku propylenu

Następnie przez układ przepuszczany jest azot, zawierający śladowe ilości tlenu (<10 ppm). Procedura ta umożliwia zwiększenie szybkości oddestylowania wody, ponieważ zalecane jest aby końcowa zawartość wody w mieszaninie starter-katalizator mieściła się w zakresie 0,1-0,5%. Konieczność usuwania wody związana jest z eliminacją warunków w których tworzyłyby się oligoetero-diole w przypadku zastosowania gliceryny jako startera.

Polimeryzację inicjuje roztwór alkoholanu potasu pochodzącego od startera. W syntezie polietero-dioli prowadzonej w obecności starterów, takich jak glikol propylenowy lub dipropylenowy, oddestylowanie wody nie jest konieczne, ponieważ woda i KOH prowadzą także do otrzymania polietero-dioli [10].

2. Polimeryzacja anionowa tlenków alkilenowych z użyciem starterów polioliowych.

Polimeryzacja anionowa rozpoczyna się w momencie wprowadzenia startera do monomeru w temperaturze 105-125°C i ciśnieniu 0,3-0,5 MPa. Pierwszą trudnością z punktu technologicznego, jest różnica objętości startera w stosunku do końcowego polioliu. Początkowa objętość startera jest zbyt mała, aby można było ją mieszać, dlatego proces polimeryzacji podzielono na dwa etapy:

1. Synteza przejściowego prepolieteru o masie cząsteczkowej rzędu 550-700;
2. Synteza polieteru o wyższej masie cząsteczkowej (jako starter używa się część otrzymanego wcześniej prepolieteru).

Drugim problemem w produkcji oligoetero-polioli na etapie polimeryzacji jest fakt, że reakcja otwarcia pierścienia oksiranowego jest reakcją wysoce egzotermiczną (22.7 kcal/mol dla PO i 26.7 kcal/mol dla EO). Ciepło pochodzące z reakcji jest ciągle eliminowane z mieszaniny reakcyjnej przez chłodzenie za pomocą zewnętrznego płaszcza i bardziej efektywnie przez użycie reaktora pętlowego, zawierającego zewnętrzny wymiennik ciepła z recyrkulacyjnym przepływem. Kontrola wydzielanego ciepła jest jedną z najważniejszych parametrów prowadzenia syntezy.

Do syntezy polietero-polioli dochodzi w fazie ciekłej, do której dyfundują monomery znajdujące się w fazie gazowej. Nowe technologie projektowania reaktorów do syntezy dają możliwość rozpylenia ciekłej mieszaniny reakcyjnej na drobne kropelki [152-154], co w konsekwencji prowadzi do wzrostu szybkości reakcji.

Ważnym czynnikiem w prowadzeniu polimeryzacji jest dozowanie odpowiedniej ilości startera. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu różnych typów reaktorów dobranych zgodnie z parametrami prowadzenia syntezy [10].

3. Trawienie

Po dodaniu wyliczonej ilości monomeru, ważnym krokiem jest trawienie nieprzereagowanego monomeru, poprzez utrzymanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze polimeryzacji (100-125°C), kontynuując mieszanie i/lub recyrkulację mieszaniny reakcyjnej. Ze względu na to, że zatrzymano dozowanie monomeru, ciśnienie spada z 0.35-0.45 MPa do 0.1 MPa w ciągu 1.5-2 godzin. Ten etap jest bardzo ważny ze względu na polepszenie wydajności polimeryzacji i zredukowaniu do minimum ilości monomeru.

4. Odgazowanie (usunięcie nieprzereagowanego monomeru).

Pozostałe ślady nieprzereagowanego monomeru są eliminowane w dwóch etapach – pierwszy to przepuszczenie gazu inertnego przez mieszaninę reakcyjną w temperaturze polimeryzacji, a drugi etap to zastosowanie próżni przez około 1 godzinę, pod ciśnieniem 1333 – 26,664 Pa i w tej samej temperaturze (100-125°C) [10].

5. Oczyszczanie oligoetero-poliolu (usunięcie katalizatora).

Wiele cech charakterystycznych końcowego produktu zależy od wydajności przeprowadzonych etapów oczyszczania, należą do nich:

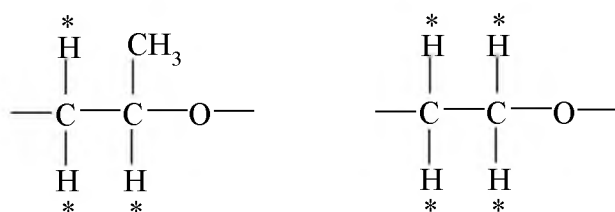
- a) Zawartość sodu i potasu – powinna wynosić maksimum 5 ppm;
- b) Kwasowość – powinna mieścić się w granicach 0.05-0.1 mg KOH/g;
- c) Zawartość wody – powinna mieścić się w granicach 0.05-0.1 %;
- d) Kolor, powinien mieścić się maksymalnie w 30-50 APHA.

W celu oczyszczenia otrzymanego polieteru należy zastosować jedną z następujących metod:

1. Neutralizacja KOH za pomocą kwasów, następnie krystalizacja utworzonej soli potasowej oraz jej odfiltrowanie [155-157].
2. Usunięcie KOH z polimeru za pomocą wody i krzemianów glinu (absorbent), kolejno - soli disodowej kwasu pirofosforowego oraz oddestylowanie wody w próżni [158,159].
3. Neutralizacja KOH przy użyciu kwaśnych żywic jonowymiennych (kationitów czyli kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu z grupami SO₃H) [160].
4. Usunięcie KOH w procesie ekstrakcji [161-163].

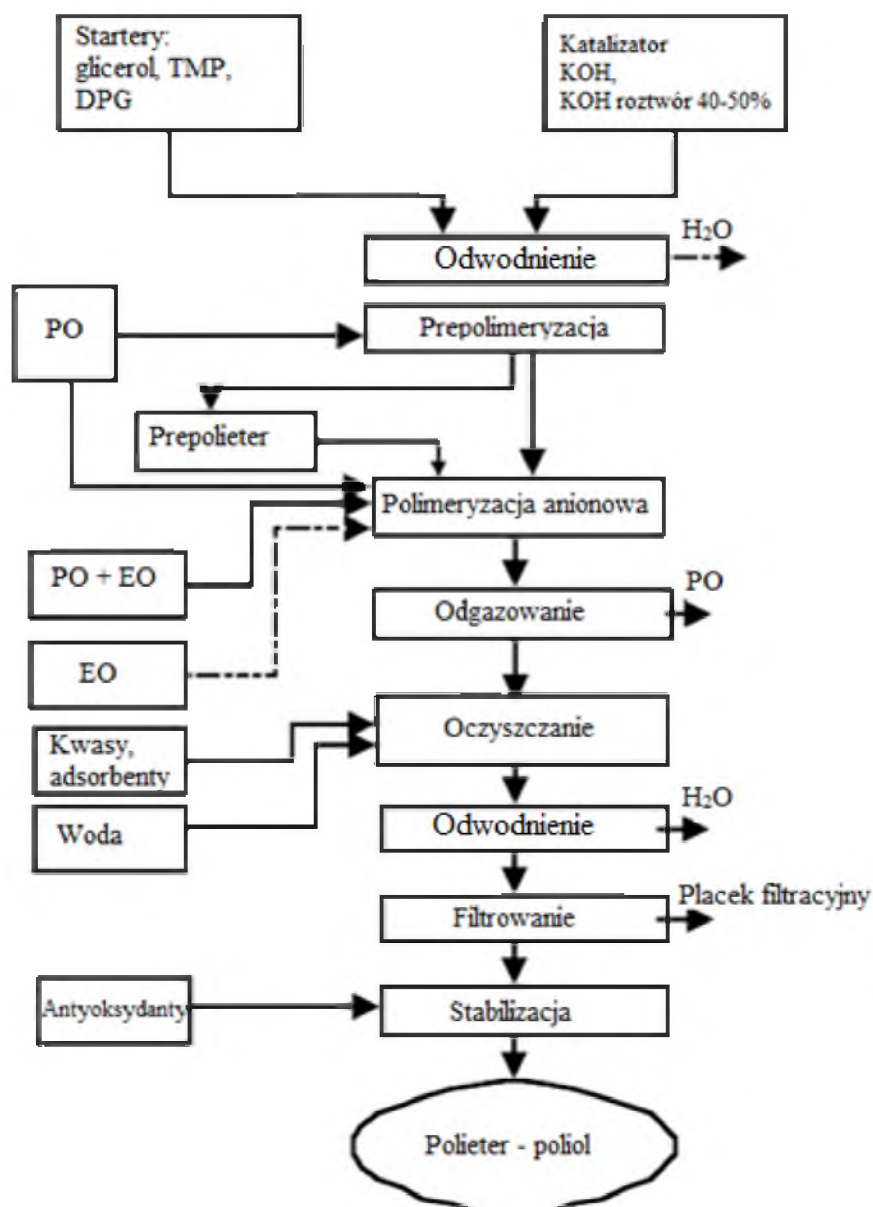
6. Stabilizacja (dodanie antyoksydantów).

Celem stabilizacji polietero-polioli jest ochrona łańcuchów polimeru przed utlenianiem zarówno w temperaturze otoczenia, jak również w wysokich temperaturach, w których przebiegają reakcje syntezy poliuretanów. Jest to niezbędne dlatego, że poli(tlenek etylenu) i poli(tlenek propylenu), należą do grupy eterów alifatycznych, dlatego są bardzo wrażliwe na autooksydację zachodzącą podczas przechowywania w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza. Jest to spowodowane obecnością labilnych atomów wodoru znajdujących się w pozycji α w stosunku do eterowego atomu węgla w łańcuchu (schemat 70). W charakterze antyoksydantów stosowane są głównie alkilowane difenyloaminy oraz fenotiazyny [164,165].



Schemat 70. Labilne atomy wodoru w merze poli(tlenku propylenu) i poli(tlenku etylenu)

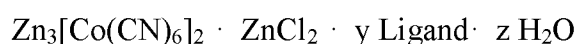
Poniżej przedstawiono ścieżkę technologiczną wytwarzania oligoetero-polioli na drodze polimeryzacji anionowej (schemat 71).



Schemat 71. Technologia wytwarzania oligoetero-polioli na drodze polimeryzacji anionowej

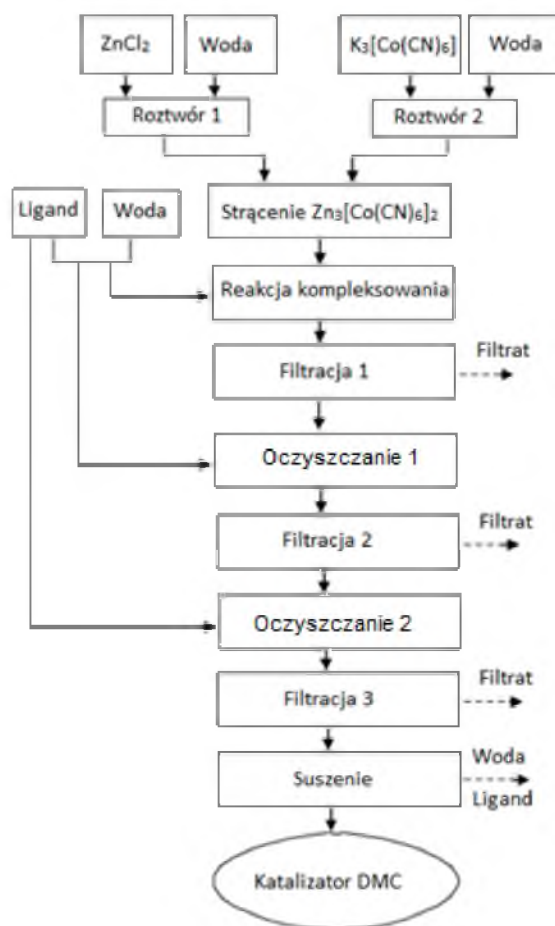
2.5.4.2. Zastosowanie do syntezy katalizatorów typu bimetalicznych cyjanków (DMC)

Obok wodorotlenku potasu (KOH) równie popularnym katalizatorem w procesie syntezy oligoetero-polioli są bimetaliczne cyjanki (DMC). Po raz pierwszy w przemyśle zastosowano je w 1966 roku przez firmę General Tire & Rubber [166-172]. Ogólny wzór bimetalicznych cyjanków można zapisać jako:



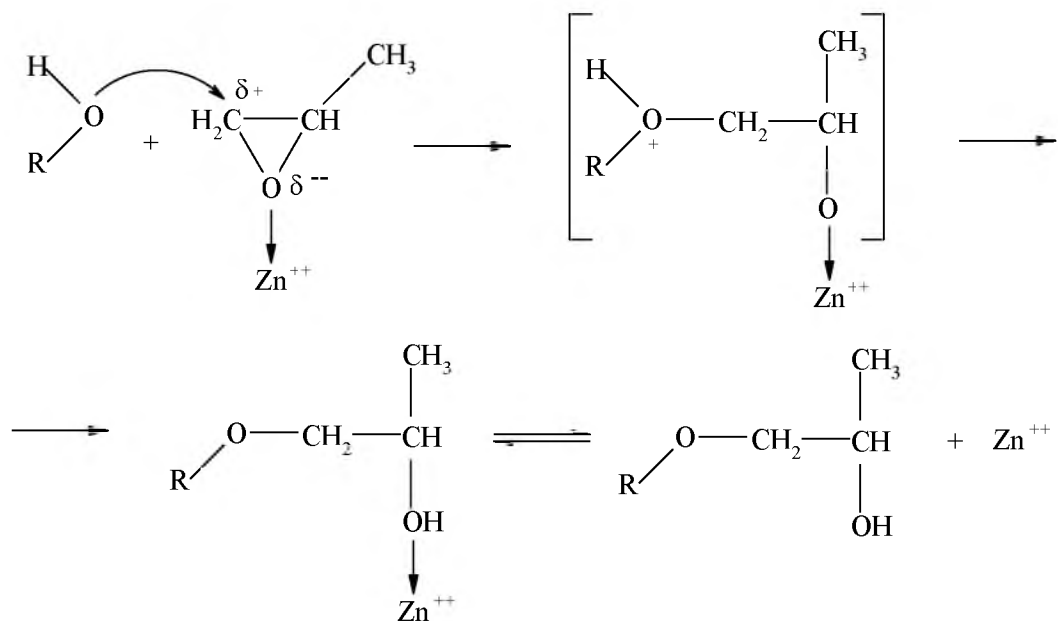
Jako ligandy najczęściej stosuje się *t*-butanol, eter dimetylowy glikolu etylenowego lub dietylenowego, 1,4-dioksan, eter monometylowy glikolu propylenowego lub dipropylenowego, dimetylosulfotlenek, dimetyloacetamid lub glikole polipropylenowe [173-177].

Schemat 72 przedstawia mechanizm syntezy katalizatorów DMC [10].



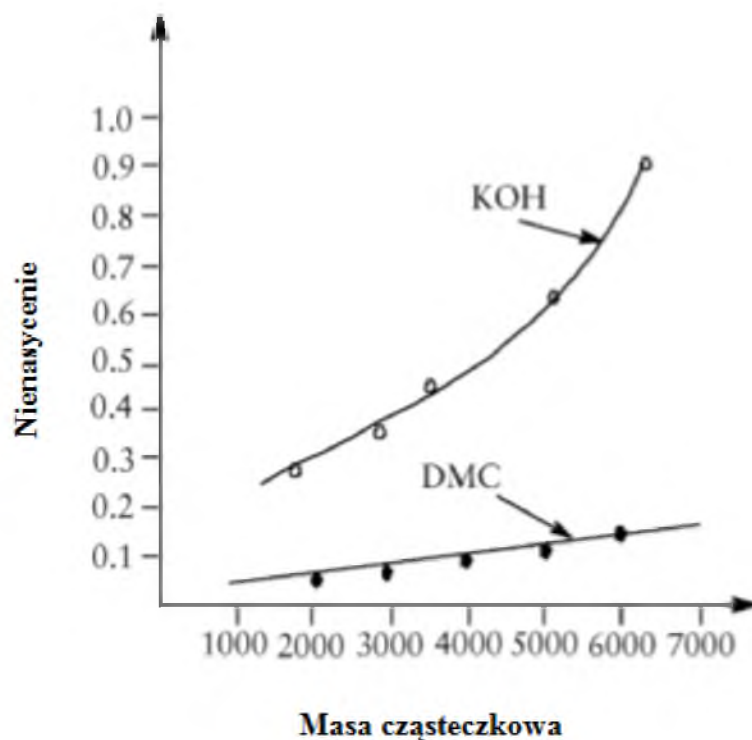
Schemat 72. Mechanizm syntezy katalizatorów DMC

Polimeryzacja tlenku propylenu prowadzona jest w obecności katalizatorów typu DMC w temperaturze 105-120°C i ciśnieniu 200-400 MPa. Syntezę charakteryzuje stosunkowo prosty i krótki cykl produkcyjny. Ze względu na bardzo małe ilości stosowanych związków do inicjowania polimeryzacji (25-50 ppm) nie jest konieczne oczyszczanie syntezowanych polieterów [178,179]. Mechanizm polimeryzacji koordynacyjnej tlenku propylenu w obecności katalizatora typu DMC zaprezentowano na schemacie 73. Proces ten opiera się na powtarzającym się ataku nukleofilowym grupy OH na atom węgla monomeru [180-182].



Schemat 73. Inicjowanie polimeryzacji tlenku propylenu w obecności katalizatora DMC

Zastosowanie katalizatorów DMC prowadzi do otrzymania polietero-dioli lub polietero-trioli o mniejszym nienasyceniu, niż w przypadku użycia KOH (schemat 74).



Schemat 74. Nienasycenie oligoetero-trioli otrzymanych w obecności DMC jako katalizatora w porównaniu z oligoetero-triolami otrzymanymi w obecności KOH

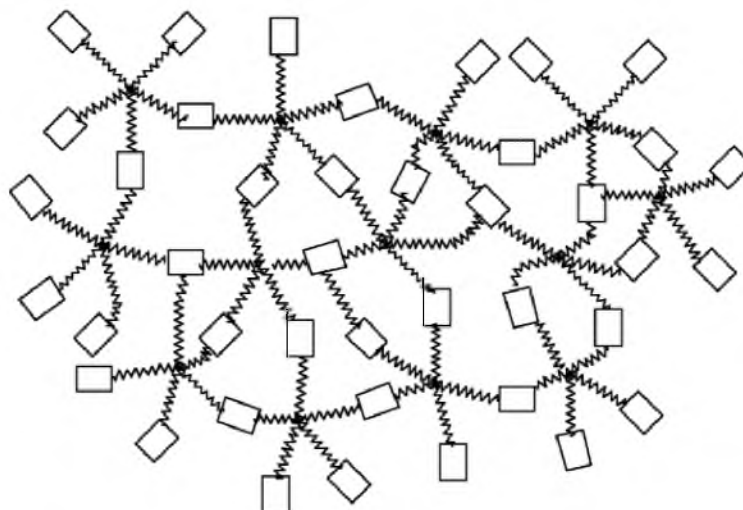
Herold [167] w swojej pracy badał wpływ użycia katalizatorów KOH lub DMC na nienasycenie polietero-dioli. Przy zastosowaniu KOH otrzymano polimer o masie cząsteczkowej równej 4000 oraz funkcyjnością równą 1,6 grup OH/mol, a polietero-diol zsyntezowany w obecności katalizatorów DMC posiadał funkcyjność zbliżoną do teoretycznej, to jest w zakresie 1.98-2.00 grup OH/mol. Zbadane polietero-triole o masie cząsteczkowej równej 6000, otrzymane wobec KOH mają funkcyjność w zakresie 2,14-2,21 grup OH/mol, natomiast polietero-triole otrzymane wobec DMC charakteryzują się funkcyjnością 2,94 grup OH/mol. Podsumowując, elastomery poliuretanowe otrzymane z polietero-dioli syntezowanych wobec DMC mają znacznie lepsze właściwości fizyko-mechaniczne niż te, które są otrzymane w obecności KOH, a polietero-triole również otrzymane wobec DMC są lepszym substratem do otrzymywania giętkich pianek poliuretanowych, niż te w obecności KOH [10].

Produkcja polietero-dioli i polietero-trioli przy użyciu katalizatorów typu DMC do otrzymywania poliuretanów jest szeroko stosowana w przemyśle. Nadal prowadzone są intensywne badania nad syntezą nowych katalizatorów DMC, służących do syntezy polietero-polioli o jeszcze lepszych parametrach od tych uzyskiwanych dotychczas.

2.5.5. Oligoeteropoliole do otrzymywania poliuretanów silnie usieciowanych

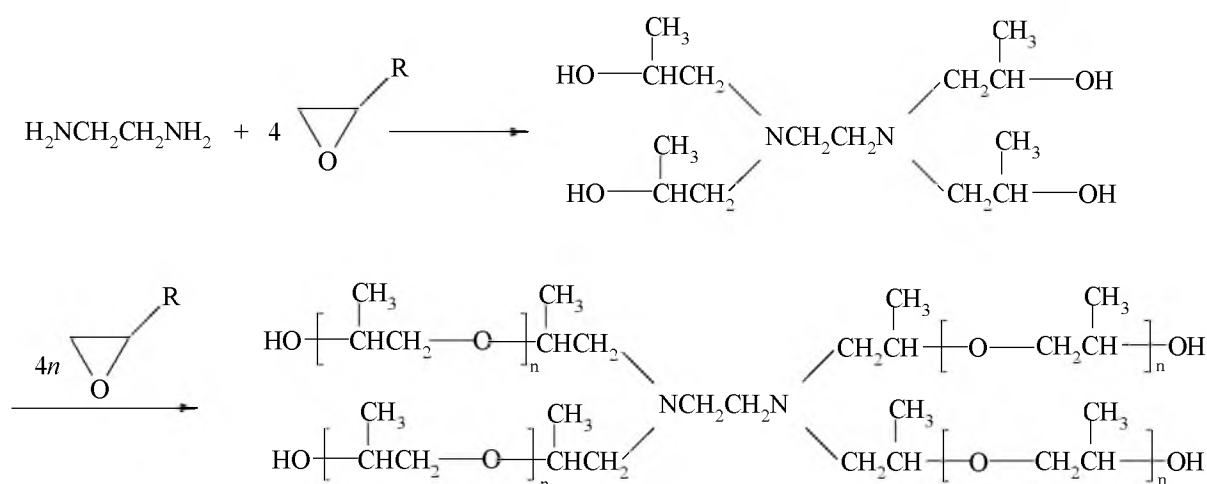
Sztywne pianki poliuretanowe (SPPUR) są tworzywami usieciowanymi, które zwykle charakteryzują się małą gęstością pozorną (28 do 70 kg/m³). Stanowią one drugą grupę materiałów, zaraz po piankach elastycznych i wiskoelastycznych, na produkcję których zużywa się najczęściej surowców PUR. W Polsce do wytwarzania pianek sztywnych stosowane są m.in. oksyalkilenowany sorbitol z grupy polieteroli oraz poliestrole otrzymywane z kwasów karboksylowych (w tym głównie ftalowych) oraz glikoli [183,184]. Poliole te częściowo zastępuje się wytwarzanymi w skali przemysłowej, produktami glikolizy odpadów poli(tereftalanu etylenu) i poliolami otrzymywanymi z olejów roślinnych [185,186]. Do syntezy SPPUR najczęściej wykorzystywany jest polimeryczny diizocyjanian difenylometanu (pMDI), a pozostałe składniki takie jak katalizatory, substancje powierzchniowo czynne (SPC), porofory i inne, dobierane są pod kątem metody wytwarzania, uniwersalności, ceny oraz oddziaływania na zdrowie człowieka i środowisko.

Do syntezy poliuretanów sztywnych o wysokim stopniu usieciowania służą oligoetero-poliole zawierające więcej niż trzy grupy OH (schemat 75) [10].



Schemat 75. Struktura poliuretanu o wysokim stopniu usieciowania [10]

W celu otrzymania oligoetero-tetrolu stosuje się startery takie jak: pentaerytrytol i etylenodiamina. Schemat 76 przedstawia przebieg reakcji prowadzonej w obecności etylenodiminy prowadzącej do otrzymania oligoetero-tetrolu [10].



Schemat 76. Sposób otrzymywania oligoetero-tetrolu

Otrzymane z oligo-tetrolu poliuretany wykorzystywane są w przemyśle do produkcji wykładzin podłogowych i materiałów drewnopodobnych [144]. SPPUR z powodzeniem są także stosowane w postaci lekkich materiałów konstrukcyjno-izolacyjnych, do wytwarzania rdzeni konstrukcji podłogowo-sufitowych, elementów ram okiennych i drzwi oraz urządzeń chłodniczych. Do właściwości SPPUR najczęściej opisywanych w literaturze należą: gęstość

pozorna, struktura komórkowa (z uwzględnieniem wymiarów, anizotropii i stopnia otwarcia komórek), współczynnik przewodzenia ciepła, wytrzymałość na ściskanie, stabilność wymiarowa oraz chłonność wilgoci [9,107]. Największą zaletą SPPUR jest najmniejsza wartość współczynnika przewodzenia ciepła wśród materiałów termoizolacyjnych stosowanych na skalę przemysłową oraz możliwość ich aplikacji z wykorzystaniem różnorodnych technik spieniania, co pozwala na dokładne wypełnienie określonej przestrzeni spełniających funkcje przegród termoizolacyjnych [9,107,187]. Niestety znaczącą wadą tych materiałów są wysokie koszty ich wytwarzania.

3. Teza pracy

Prowadzenie polimeryzacji tlenku propylenu w roztworze tetrahydrofuranu, w warunkach normalnych w obecności soli potasowych 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanolu aktywowanych ligandem 18-korona-6 umożliwia otrzymanie nowych gwiazdzistych polieteropentoli, które mogą służyć do syntezy usieciowanych poliuretanów.

4. Cel pracy

Celem pracy było pogłębienie wiedzy na temat polimeryzacji tlenku propylenu prowadzonej w obecności soli potasowych alkoholi mono- i wielowodorotlenowych oraz wykorzystanie uzyskanych informacji do syntezy nowego polieteropentolu o budowie gwiaździstej na bazie tlenku propylenu do otrzymywania poliuretanów usieciowanych.

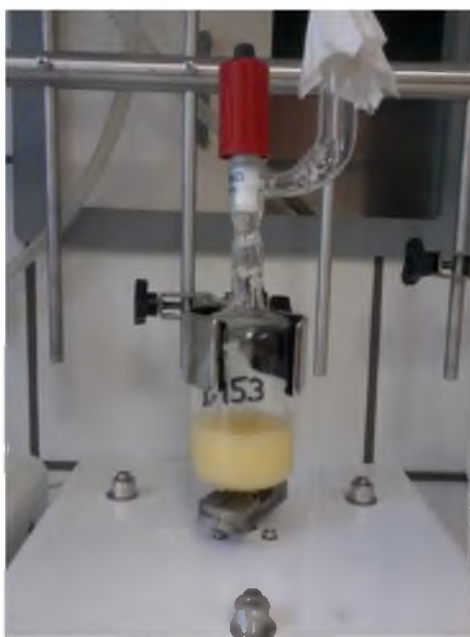
5. Część doświadczalna

5.1. Odczynniki

- Tlenek propylenu (Aldrich) był suszony za pomocą CaH_2 a następnie destylowany w temperaturze 34°C .
- Tetrahydrofuran bezwodny (Acros Organics) był destylowany w temperaturze 66°C .
- Wodorek potasu (35% dyspersja w oleju mineralnym) (Aldrich) mieszano z *n*-pentanem w atmosferze argonu i osuszano. Następnie, w celu usunięcia resztek oleju mineralnego mieszano w tetrahydrofuranie i osuszano. Czynności te przeprowadzano trzykrotnie.
- 18-korona-6 (1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan) (Merck) oraz kryptand C222 (4,7,13,16,21,24-heksaoksa-1,10-diazabicyklo[8,8,8]heksakosan) (Merck) były stosowane bez oczyszczania.
- Woda była dwukrotnie destylowana.
- Reagenty takie jak: *i*-propanol (Aldrich), *t*-butanolan potasu (roztwór w THF o stężeniu 1.0 mol/dm^3) (Aldrich), metanol (Aldrich) oraz eter metylowy glikolu 1,2-propylenowego (Aldrich) były stosowane bez oczyszczania.
- Gliceryna (POCH) i glikol dipropylenowy (Aldrich) były stosowane bez oczyszczania
- 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanol (Aldrich) był stosowany bez oczyszczania.
- Jodek metylu (99,5%) (Aldrich) był stosowany bez oczyszczania.
- *n*-pentan (POCH) był stosowany bez oczyszczania.
- 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (pMDI) (ORICA Ekochem).

5.2. Synteza inicjatorów i polimeryzacja

Wszystkie syntezy inicjatorów i procesy polimeryzacji prowadzone były w temperaturze 20°C, w reaktorze szklanym o pojemności 50 cm³ zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne oraz kran teflonowy (rysunek 5) umożliwiający wprowadzanie substratów w atmosferze argonu.



Rysunek 5. Reaktor do prowadzenia syntezy inicjatorów i polimeryzacji

Metanolan potasu (CH_3OK) otrzymano w reakcji wodoru potasu z metanolem rozpuszczonym w tetrahydrofuranie zawierającym eter koronowy 18C6. Początkowe stężenie monomeru w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 2.0 mol/dm³ a początkowe stężenie metanolanu potasu równe było 0,70 g/dm³ (0.1 mol/dm³). Woderek potasu (0,08 g, 2,0 mmol), 18C6 (0,53 g, 2,0 mmol) i THF (17,2 cm³) wprowadzono do reaktora, a następnie dodano metanol (0,08 cm³, 2,0 mmol) używając mikrostrzykawki. Zawartość reaktora mieszano przez 2 godziny. W tym czasie cały wodór wydzielający się w reakcji (44,7 cm³) był odprowadzany z reaktora na zewnątrz. Otrzymano bezwodny metanolan potasu aktywowany eterem 18C6 w postaci zawiesiny. Inne zastosowane inicjatory, takie jak izopropanolan potasu ($((\text{CH}_3)_2\text{CHOK})$ oraz sól potasową eteru metylowego glikolu 1,2-propylenowego ($(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COK})$), zsyntezowano w podobny sposób. We wszystkich przypadkach jako monomer użyto tlenek propylenu (2,8 cm³, 2,3 g, 40 mmol),

wprowadzając go do przygotowanych systemów inicjujących w reaktorze. Tak przygotowane mieszaniny reakcyjne mieszano przez około dwa tygodnie. Po całkowitym przereagowaniu monomeru (~99%) dodawano jodek metylu w celu zamiany alkoholowych centrów aktywnych w końcowe grupy metoksy. Po usunięciu wytrąconego jodku potasu z roztworu odparowywano rozpuszczalnik, a następnie polimer suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy. Podczas trwania polimeryzacji monitorowano stężenie monomeru metodą dioksanową [188]. Wydajność reakcji oszacowano na 95-97%.

Sól potasową alkoholu 18C6-CH₂OH zsyntezowano w reakcji wodoru potasu z alkoholem w roztworze tetrahydrofuranu. Woderek potasu (0,105 g, 2 mmol) i tetrahydrofuran (13,1 cm³) wprowadzono do reaktora, po czym wkraplano z ampułki roztwór zawierający 18C6-CH₂OH (0,66 cm³, 0,67 g, 2 mmol) w tetrahydrofuranie (9,5 cm³). Następnie zawartość reaktora mieszano przez 2 h, otrzymując układ inicjujący, który był w niewielkim stopniu heterogeniczny. Podczas mieszania zbierano wydzielający się wodór (58,6 cm³). W celu zainicjowania polimeryzacji do reaktora wprowadzono 3,7 cm³ tlenu propylenu. W ciągu kilku minut trwania polimeryzacji wydzielilo się ciepło, co wskazywało na dużą szybkość reakcji. Po zakończeniu polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej dodano 0,5 cm³ jodku metylu. Nie zaobserwowano jednak wytrąconego jodku potasu. Przyczyną tego zjawiska było przypuszczalnie utworzenie przez wbudowany pierścień eteru koronowego rozpuszczalnego kompleksu z jodkiem potasu. Z otrzymanego roztworu polimeru odparowano rozpuszczalnik a polimer suszono do stałej masy, otrzymując przezroczystą substancję o żółtej barwie i dużej lepkości.

Kolejne eksperymenty dotyczyły syntezy poli(tlenku propylenu) z użyciem *tert*-butanolanu potasu ((CH₃)₃COK). W pierwszej serii polimeryzacji stosunek monomeru do inicjatora był równy 2,0 i 0,1 mol/dm³, natomiast w drugiej 10,0 i 0,05 mol/dm³. Na przykład, tetrahydrofuran (THF) (15,2 cm³) i roztwór *t*-BuOK o stężeniu (2,0 cm³) mol/dm³ wprowadzono do reaktora i mieszano przez 5 min. Mieszaninę tę użyto jako inicjator polimeryzacji tlenu propylenu (2,8 cm³, 2,3 g, 40 mmol), który wprowadzono do reaktora. Otrzymany homogeniczny układ mieszano kilka dni. Po całkowitym przereagowaniu monomeru wprowadzono jodek metylu w celu zamiany alkoholowych centrów aktywnych w końcowe grupy metoksy. Po usunięciu wytrąconego jodku potasu z roztworu odparowano rozpuszczalnik, a następnie polimer suszono w temperaturze pokojowej do stałej masy. W innych seriach analiz polimeryzacje prowadzono z dodatkiem 18C6 (0,53 g, 2,0 mmol) lub *t*-butanolu (0,19 cm³, 2,0 mmol). Podczas trwania polimeryzacji monitorowano stężenie monomeru metodą dioksanową [188].

Sól monopotasową gliceryny otrzymano w reakcji wodorku potasu z gliceryną w roztworze tetrahydrofuranu. Woderek potasu (0,08 g, 2 mmol), tetrahydrofuran (9,9 cm³) i eter 18C6 (0,53 g, 2 mmol) umieszczono w reaktorze i wymieszano. Następnie do reaktora wkroplono roztwór zawierający glicerynę (0,147 cm³, 2 mmol) w 10 cm³ tetrahydrofuranu. Układ mieszano intensywnie przez 2h zbierając w biurecie wydzielający się wodór (44,7 cm³). Produkt reakcji był homogeniczny. Do reaktora wprowadzono monomer (2,8 cm³, 2,3 g, 40 mmol) i mieszano aż do jego całkowitego przereagowania, po czym dodano jodek metylu (0,5 cm³). Wytrącony jodek potasu odsączono, z roztworu odparowano rozpuszczalnik a polimer suszono do stałej masy uzyskując bezbarwny produkt o dużej lepkości.

Sól monopotasową glikolu dipropylenowego otrzymano w reakcji wodorku potasu z glikolem dipropylenowym (DPG) w roztworze tetrahydrofuranu. Woderek potasu (0,08 g, 2,0 mmol), tetrahydrofuran (17,2 cm³) i eter 18C6 (0,53 g, 2,0 mmol) wprowadzono do reaktora, po czym wkraplano glikol (0,26 cm³, 0,27 g, 2,0 mmol). Następnie zawartość reaktora mieszano przez 2 h. W tym czasie cały wodór wydzielający się w reakcji (44,7 cm³) był odprowadzany z reaktora na zewnątrz. Sól monopotasowa glikolu dipropylenowego była całkowicie rozpuszczalna w tetrahydrofuranie. Układ ten zastosowano następnie do inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu, który wprowadzono do reaktora (2,8 cm³, 2,3 g, 40 mmol). Początkowe stężenie monomeru w mieszaninie reakcyjnej było równe 2,0 mol/dm³ a inicjatora 0,1 mol/dm³. Dalsza procedura była identyczna jak w polimeryzacjach inicjowanych innymi alkoholami.

W kolejnych eksperymentach przygotowano w podobny sposób sól potasową 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetyl)cykloheksanolu (TKHMCH) aktywowaną eterem 18C6. Początkowe stężenie monomeru wynosiło 2,0, 4,0, 6,0 mol/dm³ a stężenie inicjatora 0,02 mol/dm³. Woderek potasu (0,048 g, 1,2 mmol), THF (5,0 cm³) i 18C6 (0,32 g, 1,2 mmol) wprowadzono do reaktora. Następnie TKHMCH (0,088 g, 0,4 mmol) rozpuszczono w THF (10,0 cm³) w temperaturze 50°C a ochłodzony roztwór wprowadzono do reaktora w temperaturze 20°C. Całość mieszano przez 1,5 h, a wodór wydzielający się z mieszaniny reakcyjnej odprowadzano na zewnątrz układu (26,8 cm³). Tlenek propylenu (4,6 cm³, 3,7 g, 40 mmol) dodano do reaktora zawierającego przygotowany inicjator i mieszano przez kilka dni aż do całkowitej konwersji monomeru.

Poliuretany usieciowane zsyntezowano metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego przy stosunku grup NCO/OH wynoszącym 2:1. Jako składnik A użyto

zsyntezowany uprzednio polieterodiol **22'** ($M_n=3200$; funkcylność - $f=2$; liczba hydroksylowa - $LOH=33,66$ mgKOH/g; równoważnik grup OH - $R_{OH}=1667$ g/mol) lub polieteropentol **26'** ($M_n=3200$; $f=5$; $LOH=22,44$ mgKOH/g; $R_{OH}=2500$ g/mol) wymieszany z *n*-pentanem zastosowanym jako fizyczny porofofor (czynnik spieniający), a jako składnik B zastosowano polimeryczny 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (pMDI) ($M_n=371,8$; $f=2,7$; $L_{NCO}=30,5$ % mas.; $R_{NCO}=137,7$ g/mol). Składniki A i B energicznie wymieszano (ok. 10 sekund) w odpowiednim stosunku wagowym, a gotowe produkty następnie poddano suszeniu.

W tabeli 3 przedstawiono spis przeprowadzonych syntez polimerów.

Wykaz używanych skrótów:

KH – wodorek potasu

18C6 – 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan

C222 – 4,7,13,16,21,24-heksaoksa-1,10-diazabicyklo[8.8.8]heksakosan

THF – tetrahydrofuran

PO – tlenek propylenu

CH₃I – jodek potasu

CH₃OH - metanol

CH₃OCH₂CH(CH₃) OH – eter metylowy glikolu 1,2-propylenowego

18C6-CH₂OH – 18C6-matanol

i-PrOH – izopropanol

t-BuOK – *tert*-butanolan potasu

t-BuOH - *tert*-butanol

DPG – glikol dipropylenowy

GLC - gliceryna

TKHMCH – 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanol

Tabela 3. Wykaz przeprowadzonych syntez polimerów

Numer syntezy	Inicjator	Ilości reagentów
1	$\text{CH}_3\text{O}^-\text{(K}^+)$	KH – 0,0785 g 18C6/THF – 6,5 ml CH ₃ OH – 0,0785 ml THF – 7 ml PO – 2,7 ml CH ₃ I – 0,5 ml
2	$i\text{-PrO}^-\text{(K}^+)$	KH – 0,1047 g 18C6/THF – 4,9 ml <i>iso</i> -PrOH – 0,196 ml THF – 9,4 ml

		PO – 3,7 ml CH ₃ I – 0,5 ml
3	CH ₃ OCH ₂ CH(CH ₃) O ⁻ Ⓚ ⁺	KH – 0,08 g THF – 17 ml CH ₃ OCH ₂ CH(CH ₃) OH– 0,195 ml 18C6 – 0,525 g (35 kropli) PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺	THF – 15,2 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml 18C6 – 0,525 g (35 kropli) PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
5	Ⓚ ⁺ -CH ₂ O ⁻	KH – 0,1050 g THF – 22,6 ml 18C6-CH ₂ OK – 0,66 ml PO – 3,7 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4a	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺	THF – 15,2 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4b	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺ ¹	THF – 15,2 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml 18C6 – 0,525 g (35 kropli) PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4c	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺ ²	THF – 11,2 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml C222 – 0,752 g PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4a'	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺	THF – 11 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml PO – 7 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4b'	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺	THF – 11 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml 18C6 – 0,525 g (35 kropli) PO – 7 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4c'	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺	THF – 7 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml C222 – 0,752 g PO – 7 ml CH ₃ I – 0,5 ml
4a''	<i>t</i> -BuO ⁻ Ⓚ ⁺	THF – 4 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml PO – 14 ml CH ₃ I – 0,5 ml



4b''	$t\text{-BuO}^-\text{K}^+$	THF – 4 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 2 ml 18C6 – 0,525 g (35 kropli) PO – 14 ml CH_3I – 0,5 ml
4c''	$t\text{-BuO}^-\text{K}^+$	THF – 0 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 2 ml C222 – 0,752 g PO – 14 ml CH_3I – 0,5 ml
6 (4a)	$t\text{-BuOK}$	THF – 15,2 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 2 ml PO – 2,8 ml CH_3I – 0,5 ml
7 (4b)	$t\text{-BuOK/18C6}$ (1/1)	THF – 15,2 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 2 ml 18C6 – 0,525 g (35 kropli) PO – 2,8 ml CH_3I – 0,5 ml
8	$t\text{-BuOK}$	THF – 5 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 1 ml PO – 14 ml CH_3I – 0,5 ml
9	$t\text{-BuOK/18C6}$ (1/1)	THF – 5 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 1 ml 18C6 – 0,27 g (18 kropli) PO – 14 ml CH_3I – 0,5 ml
10	$t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$ (1/1)	THF – 15,2 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 2 ml $t\text{-BuOH}$ – 0,19 ml PO – 2,8 ml CH_3I – 0,5 ml
11	$t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$ (1/3)	THF – 15,2 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 2 ml $t\text{-BuOH}$ – 0,57 ml PO – 2,8 ml CH_3I – 0,5 ml
12	$t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$ (1/1)	THF – 5 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 1 ml $t\text{-BuOH}$ – 0,1 ml PO – 14 ml CH_3I – 0,5 ml
13	$t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$ (1/3)	THF – 5 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 1 ml $t\text{-BuOH}$ – 0,29 ml PO – 14 ml CH_3I – 0,5 ml
14	$t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}/18\text{C6}$ (1/3/1)	THF – 15,2 ml $t\text{-BuOK/THF}$ – 2 ml

		18C6 - 0,525 g (35 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,57 ml PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
15	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/2)	THF – 15,2 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml 18C6 - 1,05 g (70 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,57 ml PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
16	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/3)	THF – 15,2 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 2 ml 18C6 - 1,575 g (105 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,57 ml PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
17	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/1)	THF – 5 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 1 ml 18C6 - 0,27 g (18 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,29 ml PO – 14 ml CH ₃ I – 0,5 ml
18	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/2)	THF – 5 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 1 ml 18C6 - 0,525 g (35 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,29 ml PO – 14 ml CH ₃ I – 0,5 ml
19	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/3)	THF – 5 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 1 ml 18C6 - 0,81 g (54 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,29 ml PO – 14 ml CH ₃ I – 0,5 ml
20	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/5/3)	THF – 5 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 1 ml 18C6 - 0,81 g (54 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,48 ml PO – 14 ml CH ₃ I – 0,5 ml
21	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/7/3)	THF – 5 ml <i>t</i> -BuOK/THF – 1 ml 18C6 - 0,81 g (54 kropli) <i>t</i> -BuOH – 0,66 ml PO – 14 ml CH ₃ I – 0,5 ml
22	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^{\oplus}(\text{K}^+)$	KH – 0,0588 g THF – 9,6 ml 18C6 – 0,39 g (26 kropli) DPG/THF – 2,9 ml

		PO – 2,0 ml
22'	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^-(\text{K}^+)$	KH – 0,0418 g THF – 4,7 ml 18C6 – 0,27 g (18 kropli) DPG/THF – 2,1 ml PO – 3,6 ml
22''	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}^-(\text{K}^+)$	KH – 0,0671 g THF – 1,7 ml 18C6 – 0,435 g (29 kropli) DPG/THF – 3,4 ml PO – 11,7 ml
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}^-(\text{K}^+) \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	KH – 0,08 g THF – 19,9 ml 18C6 – 0,53 g (35 kropli) GLC – 0,147 ml PO – 2,8 ml CH ₃ I – 0,5 ml
24	K-TKHMCH	KH – 0,0219 g THF – 9,8 ml TKHMCH – 0,15 g (10 kropli) GLC – 13,7 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 3,8 ml
24'	K-TKHMCH	KH – 0,0131 g THF – 3,6 ml 18C6 – 0,09 g (6 kropli) TKHMCH – 8,2 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 4,6 ml
24''	K-TKHMCH	KH – 0,0128 g THF – 1,3 ml 18C6 – 0,09 g (6 kropli) TKHMCH – 8 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 6,7 ml
25	2K-TKHMCH	KH – 0,0366 g THF – 8,2 ml 18C6 – 0,24 g (16 kropli) TKHMCH – 11,5 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 3,2 ml
25'	2K-TKHMCH	KH – 0,0403 g THF – 5,5 ml 18C6 – 0,270 g (18 kropli) TKHMCH – 12,5 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 7,0 ml
25''	2K-TKHMCH	KH – 0,034 g THF – 1,7 ml

		18C6 – 0,225g (15 kropli) TKHMCH – 10,6 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 8,9 ml
26	3K-TKHMCH	KH – 0,0240 g THF – 3,6 ml 18C6 – 0,165g (11 kropli) TKHMCH – 5 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 1,4 ml
26'	3K-TKHMCH	KH – 0,0240 g THF – 2,2 ml 18C6 – 0,165 g (11 kropli) TKHMCH – 5 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 2,8 ml
26''	3K-TKHMCH	KH – 0,0240 g THF – 0,8 ml 18C6 – 0,165g (11 kropli) TKHMCH – 5 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 4,2 ml
27	4K-TKHMCH	KH – 0,0442 g THF – 3,6 ml 18C6 – 0,285 g (19 kropli) TKHMCH – 6,9 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 1,9 ml
27'	4K-TKHMCH	KH – 0,0422 g THF – 2,2 ml 18C6 – 0,285 g (19 kropli) TKHMCH – 6,9 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 3,7 ml
27''	4K-TKHMCH	KH – 0,0442 g THF – 1,1 ml 18C6 – 0,285g (19 kropli) TKHMCH – 6,9 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 5,8 ml
28	5K-TKHMCH	KH – 0,0642 g THF – 3,6 ml 18C6 – 0,414 (28 kropli) TKHMCH – 6,9 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 4,9 ml
28'	5K-TKHMCH	KH – 0,0642 g THF – 2,2 ml 18C6 – 0,414 g (28 kropli) TKHMCH – 6,9 ml r-u w THF o

		stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 3,7 ml
28”	5K-TKHMCH	KH – 0,0642 g THF – 1,1 ml 18C6 – 0,414 (28 kropli) TKHMCH – 6,9 ml r-u w THF o stężeniu 0,04 mol/dm ³ PO – 5,8 ml

gdzie  oznacza koronand 18C6, a  kryptand C222

5.3. Metody analizy otrzymanych polimerów

Chromatografia żelowa (SEC)

Masy molowe i dyspersyjności polimerów oznaczono wykorzystując technikę chromatografii żelowej (SEC) przy użyciu chromatografu Shimadzu Prominence UFLC wyposażonego w detektor ELS. Rozdział prowadzono w 40°C na kolumnie Shodex (300 x 8 mm). Jako rozpuszczalnik zastosowano toluen. Masy cząsteczkowe polimerów liniowych wyznaczano w oparciu o kalibrację wykonaną dla standardów, którymi były glikole polipropylenowe o wąskim rozdziale mas molowych, natomiast masy cząsteczkowe polimerów rozgałęzionych - w oparciu o kalibrację wykonaną dla standardów polistyrenowych.

Spektrometria masowa z jonizacją laserem wspomaganą matrycą i analizatorem czasu przelotu (MALDI-TOF)

Masy molowe polimerów i budowę makrocząsteczek określono za pomocą spektrometru masowego wspomaganego matrycą z jonizacją laserową i podwójnym analizatorem czasu przelotu AXIMA Performance firmy Shimadzu. W charakterze matrycy zastosowano dithranol.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Budowę polimerów zbadano wykorzystując do tego technikę ^{13}C NMR. Widma wykonano na spektrometrze impulsowym Bruker Avance 400 przy częstotliwości rezonansowej 100 MHz w temperaturze 20°C. Analizowane próbki rozpuszono w deuterowanym chloroformie (CDCl_3). W charakterze standardu wewnętrznego zastosowano tetrametylosilan (TMS). Widma akumulowano przez 20 000 przejść.

Spektroskopia w podczerwieni (IR)

Widma w podczerwieni otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowych wykonano przy użyciu Spektrofotometru IRTracer-100 firmy Shimadzu w zakresie liczb falowych 4000-550 cm^{-1} , wykorzystując technikę ATR, używając do tego przystawki z diamentowym elementem optycznym. Pomiar wykonano z dokładnością 4 cm^{-1} .

Analiza termograwimetryczna (TGA)

Analizę termograwimetryczną (TGA) poliuretanów wykonano przy użyciu aparatu METTLER-TOLEDO. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 30 – 800 °C przy szybkości ogrzewania 15°C/min, masy próbek wynosiły około 4,8 mg. Pomiary zostały przeprowadzone w atmosferze argonu.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Q2000 V24.11 Build 124 zbadano właściwości termiczne poliuretanów. Analizy przeprowadzono w zakresie temperatury -100 - 200°C z szybkością grzania 20 deg/min w atmosferze azotu. Temperatury zeszklenia T_g zostały wyznaczone z drugiego biegu pomiaru.

6. Wyniki badań i dyskusja

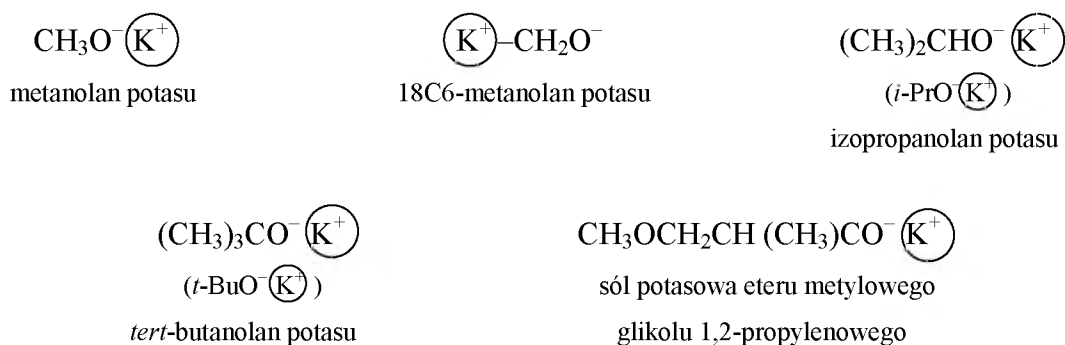
6.1. Reakcje modelowe

W celu zaplanowania i lepszego zrozumienia przebiegu procesu syntezy gwiaździstego polieteropentolu, będącego głównym przedmiotem zainteresowania z uwagi na możliwość jego zastosowania do otrzymywania poliuretanów usieciowanych, przeprowadzono szereg reakcji modelowych. W pierwszym etapie pracy zbadano przebieg polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej solami potasowymi kilku wybranych alkoholi monowodorotlenowych o różnej budowie chemicznej. W następnych etapach w charakterze inicjatorów zastosowano sole potasowe wybranych alkoholi z dwoma lub trzema grupami hydroksylowymi. Otrzymane polimery scharakteryzowano przy użyciu techniki ^{13}C NMR, MALDI-TOF oraz SEC.

6.1.1. Polimeryzacja tlenku propylenu w obecności soli potasowych alkoholi monowodorotlenowych

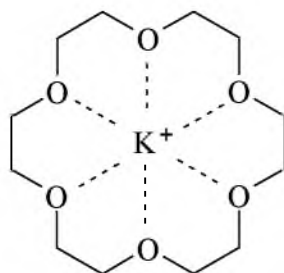
6.1.1.1. Wpływ budowy alkoholanu aktywowanego ligandem 18-korona-6 na poziom i rodzaj nienasycenia poli(tlenku propylenu)

Do inicjowania polimeryzacji zastosowano związki przedstawione na Schemacie 77.



Schemat 77. Sole potasowe alkoholi monowodorotlenowych zastosowane do inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu.

Wymienione sole były stosowane w formie uaktywnionej dzięki użyciu ligandu 18-korona-6 (18C6) oznaczonego kółkiem na schemacie 77, który tworzy kompleks z kationem potasu (schemat 78).



Schemat 78. Kompleks eteru 18-korona-6 z kationem potasu

Sole zostały otrzymane w reakcjach odpowiednich alkoholi z wodorkiem potasu w tetrahydrofuranie zawierającym ligand (schemat 79). Wyjątek stanowił *tert*-butanolan potasu, którego roztwór był produktem handlowym, a 18C6-metanol zawierał ligand w cząsteczce alkoholu.



Schemat 79. Synteza alkoholaniów w reakcji z wodorkiem potasu w obecności ligandu.

W tabeli 4 przedstawiono charakterystykę otrzymanych polimerów, obejmującą poziom i rodzaj nienasycenia reprezentowanego przez grupy początkowe z podwójnym wiązaniem.

Tabela 4. Udział makrocząsteczek z grupami zawierającymi podwójne wiązania w poli(tlenku propylenu) zsyntezowanym w obecności soli potasowych alkoholi monowodorotlenowych aktywowanych ligandem 18C6; $[\text{PO}]_0 = 2,0 \text{ mol/dm}^3$; $[\text{I}]_0 = [\text{18C6}]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

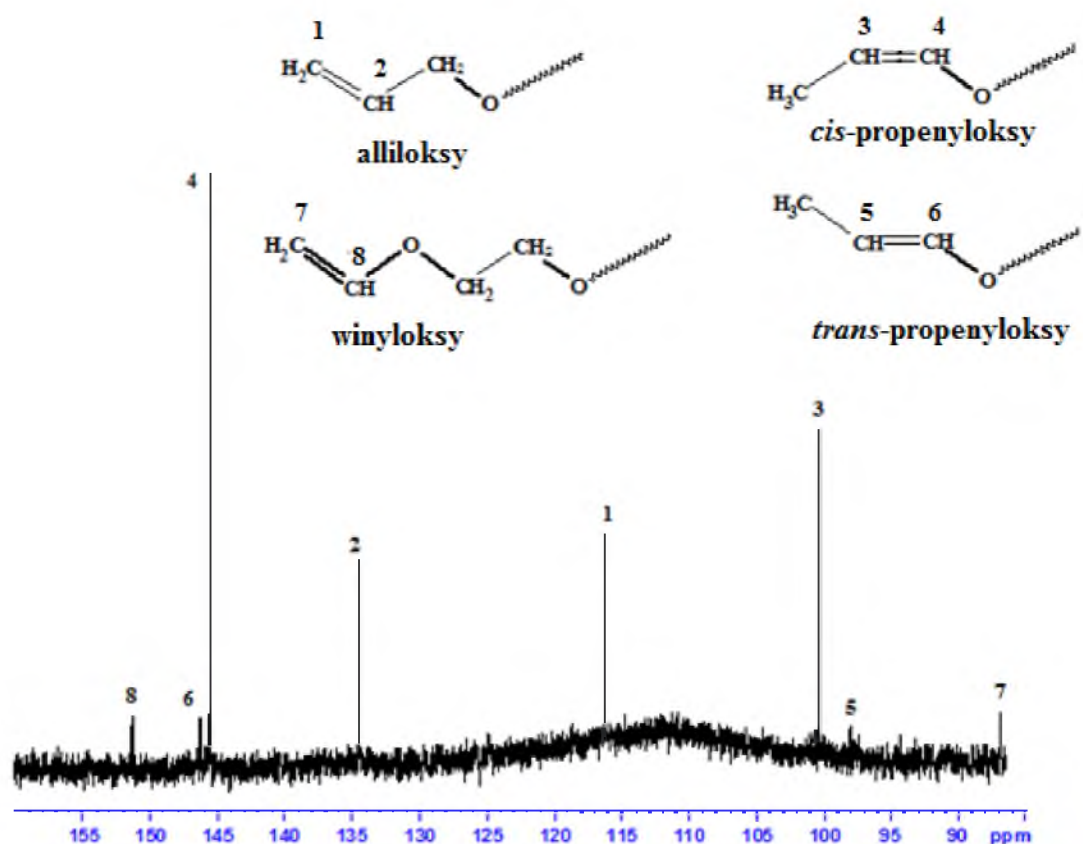
Nr	Inicjator	Makrocząsteczki z początkowymi grupami nienasyconymi (%-mol)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (%-mol)	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (%-mol)	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (%-mol)	$\text{CH}_2=\text{CHO}-$ (%-mol)
1	$\text{CH}_3\text{O}^- \text{ (K}^+)$	16,9	0	15,7	1,2	0
2	<i>i</i> -PrO ⁻ (K ⁺)	19,7	0,4	18,3	1,0	0
3	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^- \text{ (K}^+)$	20,5	0,5	20,0	0	0
4	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	26,8	1,3	25,5	0	0
5	$\text{(K}^+ \text{)-CH}_2\text{O}^-$	28,6	10,4	15,9	1,1	1,2

W badanych polimerach oprócz makrocząsteczek z grupami początkowymi pochodzącymi od wbudowanego inicjatora obecne są również makrocząsteczki, zawierające początkowe grupy z podwójnym wiązaniem. Ich udział został oszacowany w procentach molowych wszystkich makrocząsteczek przez pomiar intensywności sygnałów ^{13}C NMR odpowiednich atomów węgla. Jak widać z danych w tabeli 4 nienasycenie polimerów zależy od rodzaju użytego inicjatora. Najmniejsze nienasycenie wykazuje polimer **1** otrzymany w obecności $\text{CH}_3\text{O}^- \text{ (K}^+)$, a największe polimer **5** zsyntezowany w obecności podobnego inicjatora z wbudowanym pierścieniem ligandu.

Aktywne centra anionowe obecne w cząsteczkach inicjatorów i rosnących łańcuchach polimeru mają charakterystyczną zasadowość (*b*) i nukleofilowość (*n*). Zasadowość anionów jest odpowiedzialna za deprotonację grupy metylowej monomeru, która prowadzi do nienasycenia polimeru, natomiast nukleofilowość za otwarcie pierścienia oksiranowego. We wszystkich badanych polimeryzacjach stosunek *b/n* dla anionu alkoholowego rosnącego łańcucha jest taki sam. *B/n* anionu alkoholowego inicjatora **3** jest do niego bardzo zbliżony. Obserwowane różnice w nienasyceniu polimerów związane są zatem z różnicami pomiędzy *b/n* inicjatorów i *b/n* centrum wzrostu łańcucha. Podobny efekt zaobserwował wcześniej Kricheldorf [189] w polimeryzacji β-butyrolaktonu inicjowanej solami potasowymi alkoholi, fenoli i kwasów karboksylowych.

W polimerach otrzymanych w niniejszej pracy zaobserwowano cztery rodzaje nienasyconych grup początkowych, a mianowicie alliloksy, *cis*-propenyloksy, *trans*-propenyloksy oraz nieoczekiwanie w polimerze **5** również grupę winyloksy. Ich udział

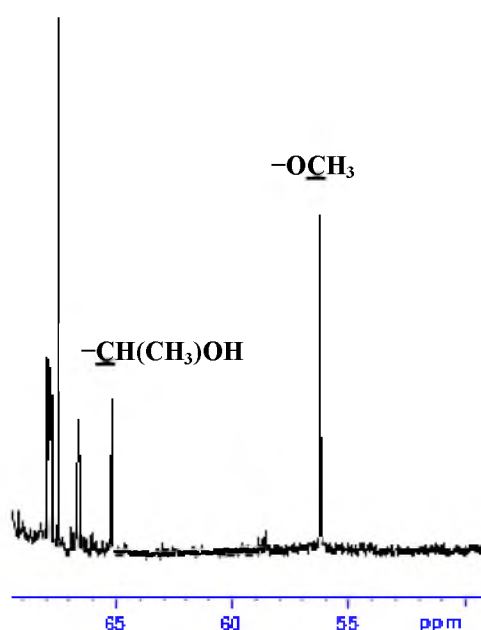
zależny jest od rodzaju inicjatora, jednak generalnie przeważają grupy *cis*-propenyloksy (tabela 4). Na rysunku 6 przedstawiono przykładowo widmo ^{13}C NMR polimeru 5.



Rysunek 6. Fragment widma ^{13}C NMR polimeru 5 obejmujący sygnały grup nienasyconych

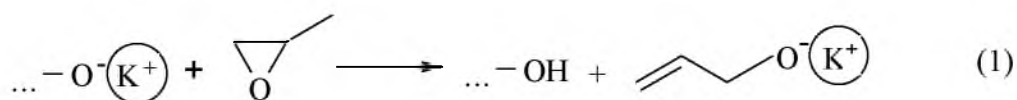
Na widmie widoczne są sygnały węgla grup alliloksy $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-$ (116,41 i 134,63 ppm), *cis*-propenyloksy $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (100,37 i 145,74 ppm), *trans*-propenyloksy $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$ (98,20 i 146,54 ppm) oraz winyloksy $\text{CH}_2=\text{CHO}-$ (86,91 i 151,32 ppm).

W innym zakresie widma (rysunek 7), obecne są sygnały węgla grup końcowych, to jest metoksy $-\text{OCH}_3$ (56,64 i 56,67 ppm) oraz węgla metinowego połączonego z grupą hydroksylową w grupie $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (65,54 i 67,06 oraz 67,12 ppm). Obecność kilku sygnałów tego węgla jest związane z konfiguracją *mezo* i konfiguracją racemiczną końca łańcucha, natomiast przyczyną rozszczepienia sygnału węgla grupy metoksy jest chiralność sąsiedniego metinowego atomu węgla.



Rysunek 7. Fragment widma ^{13}C NMR polimeru **5** obejmujący sygnały węgla grup końcowych

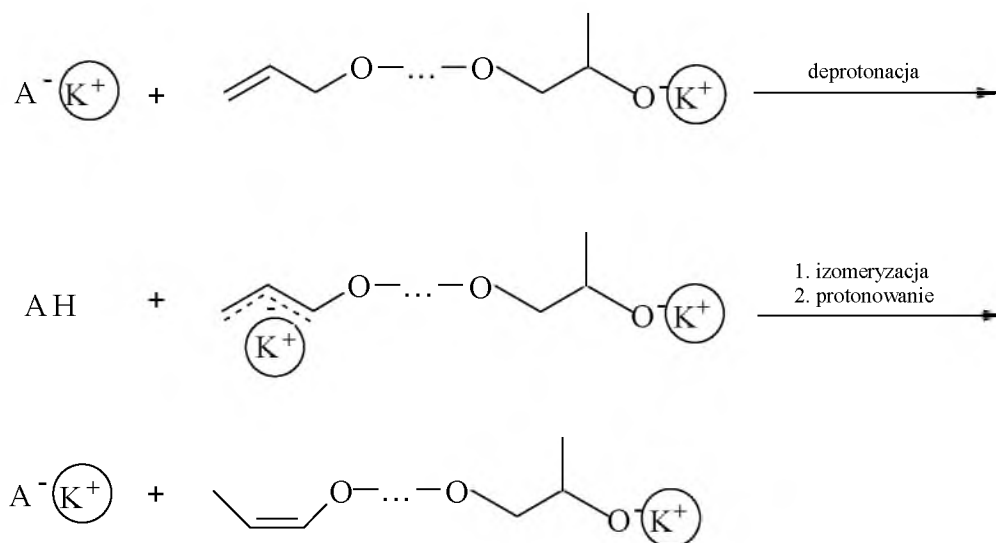
Różnice w udziale początkowych grup alliloksy w polimerach wskazują, że grupy te tworzą się nie tylko w reakcji przeniesienia łańcucha na monomer, ale także w reakcji deprotonacji monomeru przez inicjator (reakcje 1 i 2 na schemacie 80).



Schemat 80. Deprotonacja monomeru przez aktywne centrum wzrostu łańcucha oraz inicjator

Grupy *cis*-propenyloksy powstają w procesie izomeryzacji grup alliloksy. Przyjęto, że izomeryzacja zachodzi nie tylko w reakcji wewnątrzcząsteczkowej zaprezentowanej wcześniej w literaturze [10], ale również w reakcji międzycząsteczkowej z udziałem inicjatora oraz grupy alliloksy makrocząsteczki, co przedstawiono na schemacie 81. Nie udało

się natomiast wyjaśnić wpływu rodzaju inicjatora na izomeryzację grup alliloksy do *trans*-propenyloksy.



Schemat 81. Izomeryzacja grup alliloksy do *cis*-propenyloksy generowana przez inicjator

Przyczyna obecności grup winyloksy w polimerze **5** jest natomiast zupełnie odmienna. Przyjęto wstępnie, że powstają one w reakcji inicjatora z ligandem. Mechanizm tej reakcji został przedstawiony w rozdziale 6.1.1.3. Większość przeprowadzonych polimeryzacji przebiegała w warunkach heterogenicznych. Wyjątek stanowiła polimeryzacja **4**, a w polimeryzacji **5** obserwowano lekkie zmętnienie. Masy molowe polimerów były w zakresie $M_n=1200-2900$ (tabela 5), a więc były wyższe od wartości teoretycznej obliczonej ze wzoru:

$$M_{obl} = ([PO]_0 / [I]_0) M_{PO} \approx 1160$$

Wskazuje to, że duża część alkoholu jest nieaktywna w procesie inicjowania polimeryzacji. Wyjątek stanowił polimer **5** otrzymany w obecności inicjatora, w którym występują wolne aniony. W tym przypadku prawie wszystkie cząsteczki alkoholu biorą udział w inicjowaniu polimeryzacji. W tym też układzie dyspersyjność polimeru jest najniższa.

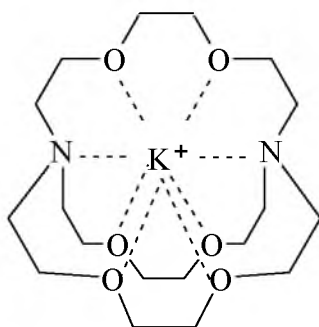
Tabela 5. Masy molowe (M_n) i dyspersyjność (M_w/M_n) poli(tlenku propylenu) syntezowanego w polimeryzacji inicjowanej solami potasowymi alkoholi monowodorotlenowych aktywowanymi ligandem 18C6

Nr	Inicjator	M_n (SEC)	M_w/M_n (SEC)	$f^{a/}$
1	$\text{CH}_3\text{O}^-\text{K}^+$	2900	1,42	0,40
2	$i\text{-PrO}^-\text{K}^+$	2000	1,25	0,58
3	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}^-\text{K}^+$	2100	1,10	0,55
4	$t\text{-BuO}^-\text{K}^+$	2300	1,05	0,50
5	$\text{K}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{O}^-$	1200	1,02	0,96

^{a/} $f = M_{\text{obl}}/M_n$ określa efektywność inicjatora przy całkowitej konwersji monomeru

6.1.1.2. Określenie wpływu ligandu oraz alkoholu na nienasycenie oraz masę molową i dyspersyjność produktów polimeryzacji inicjowanej *t*-butanolanem potasu

Interesujące było także zbadanie wpływu obecności ligandu na zawartość podwójnych wiązań i ich charakter w poli(tlenku propylenu). Do badań wybrano polimery otrzymane w obecności jednego z inicjatorów zastosowanych wcześniej, a mianowicie *tert*-butanolanu potasu bez dodatku ligandu, oraz aktywowanego ligandem 18C6 lub bicyklicznym kryptandem C222 tworzącym trwalsze kompleksy z kationem potasu niż 18C6 (schemat 82). Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 6.



Schemat 82. Kompleks kryptandu C222 z kationem potasu

Tabela 6. Charakterystyka nienasycenia poli(tlenku propylenu) otrzymanego w polimeryzacji inicjowanej *tert*-butanolanem potasu bez ligandu oraz w obecności ligandów; $[\text{PO}]_0 = 2,0, 5,0 \text{ i } 10,0 \text{ mol/dm}^3$; odpowiednio dla **4a-4c**, **4a'-4c'** i **4a''-4c''**; $[\text{I}]_0 = [\text{18C6}]_0 = [\text{C222}]_0 = 0,1 \text{ mol/dm}^3$

Nr	Inicjator	Makrocząsteczki z początkowymi grupami nienasyconymi (%-mol)	CH ₂ =CHCH ₂ O- (%-mol)	<i>cis</i> - CH ₃ CH=CHO- (%-mol)
4a	<i>t</i> -BuO ⁻ K ⁺	14,0	4,0	10,0
4b	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺) ¹	26,8	1,3	25,5
4c	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺) ²	42,0	1,0	41,0
4a'	<i>t</i> -BuO ⁻ K ⁺	25,0	14,1	10,9
4b'	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	30,6	20,3	10,3
4c'	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	45,4	41,5	3,9
4a''	<i>t</i> -BuO ⁻ K ⁺	37,5	33,7	3,8
4b''	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	43,0	43,0	0
4c''	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	49,1	49,1	0

^{1/}w tabeli 5 ten sam układ jest oznaczony numerem **4**

^{2/}kółko drukowane boldem oznacza kryptand C222

Udziały makrocząsteczek z początkowymi grupami nienasyconymi oszacowano w procentach molowych wszystkich makrocząsteczek w oparciu o intensywności sygnałów ¹³C NMR grup początkowych. Dodatkowo określono budowę chemiczną grup nienasyconych. Otrzymane polimery charakteryzują się wysokim udziałem makrocząsteczek zawierających grupy z podwójnym wiązaniem (od 14,0 do 49,1 %-mol). W serii **4a–4c** polimer **4a** otrzymany w obecności nieaktywowanego *tert*-butanolanu potasu wykazuje najniższe nienasycenie w porównaniu do polimeru **4c** zsyntezowanego przy użyciu inicjatora aktywowanego ligandem C222 przy tym samym początkowym stężeniu monomeru. Nienasycenie oraz jego charakter mogą być dyskutowane, biorąc pod uwagę trzy aspekty:

- wpływ początkowego stężenia monomeru,
- wpływ obecności ligandu,
- rodzaj użytego ligandu.

Wraz ze wzrostem początkowego stężenia monomeru w mieszaninie reakcyjnej obserwuje się zwiększenie udziału makrocząsteczek z podwójnym wiązaniem. Nienasycenie zwiększa się również wyraźnie w polimeryzacji prowadzonej w obecności ligandów makrocyklicznych. W polimeryzacji **4b** zaobserwowano w obecności 18C6 nie tylko wzrost nienasycenia, ale również zwiększenie udziału izomeryzacji grupy alliloksy do *cis*-propenyloksy. Efekt ten jest dużo bardziej wyraźny w przypadku aktywowania inicjatora kryptandem C222, który silniej kompleksuje kationy K^+ niż 18C6. W polimeryzacji **4c** około 42 %-mol makrocząsteczek ma początkowe grupy nienasycone, głównie *cis*-propenyloksy. Ewidentnie, w obecności ligandów zwiększenie szybkości deprotonacji monomeru, która zależy od zasadowości anionów, zachodzi równocześnie ze wzrostem szybkości otwarcia pierścienia oksiranowego zależnej od nukleofilowości anionów. Jednak wzrost szybkości pierwszej reakcji jest większy od wzrostu szybkości drugiej reakcji. Izomeryzacja grup alliloksy zależy od zasadowości anionów, gdyż reakcja ta zachodzi według mechanizmu jonowego. Najwyższy poziom izomeryzacji w układzie zawierającym C222 można wyjaśnić największą zasadowością centrum wzrostu łańcucha. Duża skłonność grup alliloksy do izomeryzacji jest związana również z obecnością dużej ilości polarnego rozpuszczalnika, to jest tetrahydrofuranu w mieszaninie reakcyjnej. Podobny efekt zaobserwowano wcześniej w izomeryzacji prostych eterów allilowych zachodzącej w innych polarnych rozpuszczalnikach, takich jak 1,2-dimetoksyetan lub dimetylosulfotlenek [190]. Wpływ ligandu na izomeryzację wystąpił również w polimeryzacji prowadzonej przy wyższym początkowym stężeniu monomeru (**4a'**-**4c'**). Skłonność do izomeryzacji zmniejsza się wówczas wyraźnie i grupy alliloksy przeważają w układach zawierających ligandy. Zjawisko to jest przypuszczalnie związane ze zmniejszeniem ilości polarnego rozpuszczalnika w mieszaninie reakcyjnej. Izomeryzacja jest silnie ograniczona przy najwyższym początkowym stężeniu monomeru i nie występuje w polimeryzacjach prowadzonych w obecności ligandów (**4a''**-**4c''**).

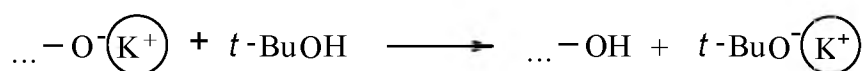
Masy molowe i dyspersyjność syntezowanych polimerów zostały oznaczone metodą SEC i przedstawione w tabeli 7.

Tabela 7. Masy molowe (M_n) i dyspersyjność (M_w/M_n) poli(tlenku propylenu) syntezowanego w polimeryzacji inicjowanej *tert*-butanolanem potasu bez dodatku ligandu oraz w obecności ligandów

Nr	Inicjator	M _n (SEC)	M _w /M _n (SEC)	f ^{1/}
4a	<i>t</i> -BuO ⁻ K ⁺	2600	1,05	0,40
4b	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	2300	1,05	0,50
4c	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	900	1,09	-
4a'	<i>t</i> -BuO ⁻ K ⁺	3600	1,03	0,80
4b'	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	3300	1,03	0,88
4c'	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	2400	1,07	-
4a''	<i>t</i> -BuO ⁻ K ⁺	5000	1,03	-
4b''	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	4500	1,03	-
4c''	<i>t</i> -BuO ⁻ (K ⁺)	3800	1,05	-

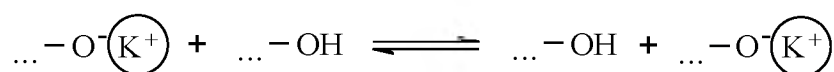
^{1/}efektywność inicjatora obliczono z równania: $f = M_{obl}/M_n$ (pominięto reakcję przeniesienia); M_{obl} otrzymano z równania: $M_{obl} = [PO]_o / [t\text{-BuOK}]_o \cdot M_{PO}$; $M_{obl} = 1160$ dla polimerów **4a-4c** i 2900 dla **4a'-4c'** oraz 5800 dla **4a''-4c''**

Wartości M_n są dobrze skorelowane z wartościami nienasycenia dla trzech serii polimerów zamieszczonymi w tabeli 6. Masy molowe polimerów zmniejszają się ze wzrostem ich nienasycenia, ponieważ w czasie polimeryzacji zachodzi deprotonacja monomeru oraz alkoholu *tert*-butylowego (schemat 83), który tworzy się w etapie inicjowania.



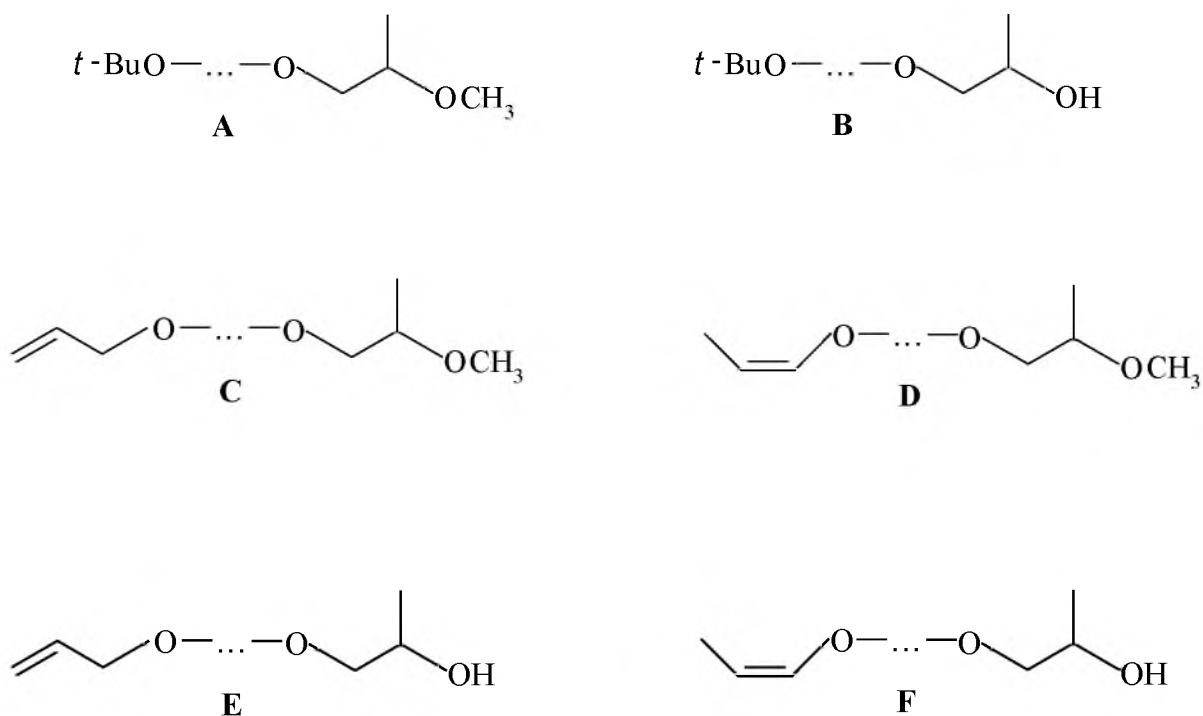
Schemat 83. Przeniesienie łańcucha na alkohol

Dyspersyjność polimerów jest bardzo niska. Wartości M_w/M_n są w zakresie 1,03-1,09 co jest spowodowane szybką wymianą kationu (schemat 84).

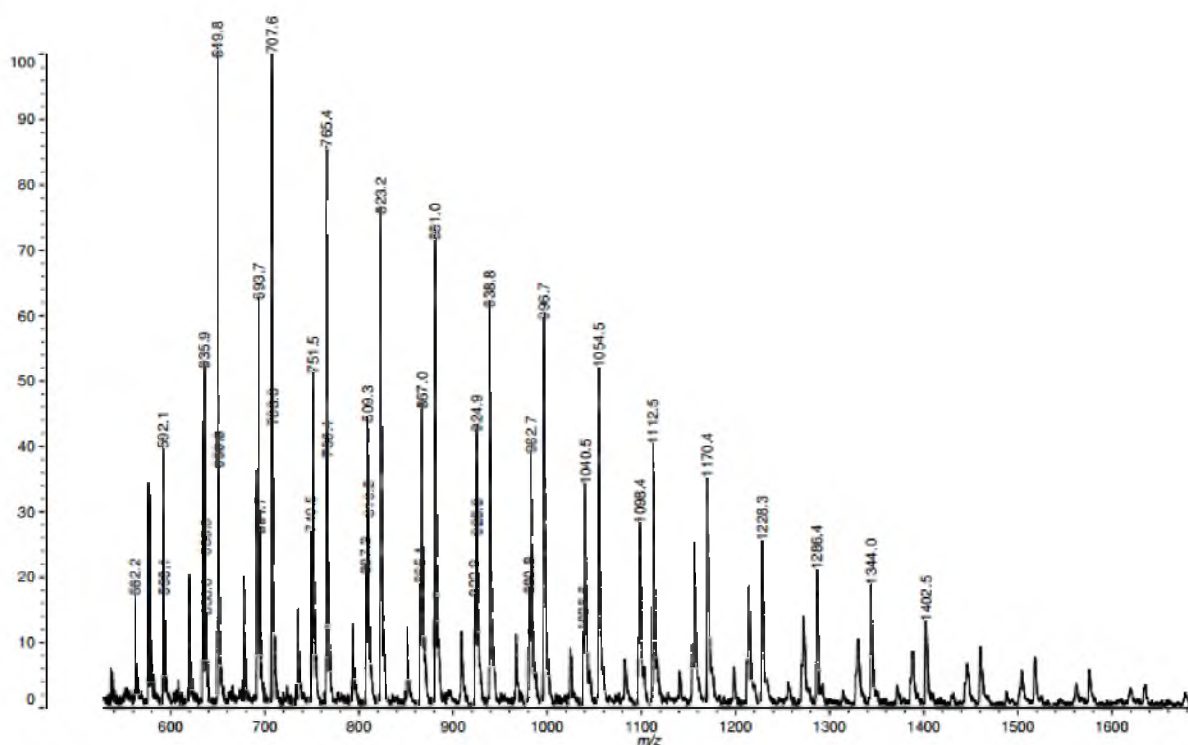


Schemat 84. Wymiana kationu potasu pomiędzy łańcuchami polimeru

Analiza polimeru **4b** przeprowadzona metodą ^{13}C NMR wykazała po metylowaniu tworzenie się makrocząsteczek **A**, **B**, **C** i **D**, zawierających różne grupy początkowe i końcowe. Zastosowanie techniki MALDI-TOF pozwoliło na wykrycie dodatkowo obecności dwóch innych rodzajów makrocząsteczek, to jest **E** i **F** (schemat 85). Na rysunku 8 przedstawiono widmo MALDI-TOF polimeru **4b**.



Schemat 85. Makrocząsteczki zidentyfikowane w polimerze **4b** przy użyciu techniki ^{13}C NMR i MALDI-TOF



Rysunek 8. MALDI-TOF poli(tlenku propylenu) **4b** otrzymanego w obecności $t\text{-BuO}^-\text{K}^+$

Na widmie MALDI-TOF polimeru **4b** widoczne są cztery serie sygnałów, które przyporządkowano makrocząsteczkom **A** i **B** oraz słabsze sygnały od makrocząsteczek (**C+D**) i (**E+F**) jako adduktów z jonem K^+ . We wszystkich seriach wartości m/z dla każdego sygnału różniły się od poprzedniego o wielkość 58,08 g/mol, która równa jest masie molowej monomeru. Główna seria od m/z 592,1 do 1402,5 reprezentuje addukty potasowe makrocząsteczek **A**. Na przykład, piki przy m/z 649,8; 938,8 i 1344,0 pochodzą od adduktów makrocząsteczek zawierających 9, 14 i 21 merów ($M_{\text{obl}}=649,8$; 940,2 i 1346,8). Makrocząsteczki **B** zostały zidentyfikowane w serii sygnałów od m/z 635,9 do 1330,0 jako addukty z jonami potasu. Na przykład, piki przy m/z 693,7; 982,7 i 1098,4 reprezentują takie makrocząsteczki zawierające 10, 15 i 17 merów ($M_{\text{obl}}=693,9$; 984,3 i 1100,5). Seria sygnałów przy m/z 749,5; 865,1 i 980,8 reprezentuje makrocząsteczki (**C+D**) zawierające 11, 13 i 16 merów ($M_{\text{obl}}=750,1$; 866,3 i 982,6). Finalnie, makrocząsteczki (**E+F**) zostały zidentyfikowane pod postacią serii pików od m/z 562,2 do 1024,6 jako addukty z jonami potasu. Przykładowo, sygnały m/z 580,8; 1024,6 i 1140,8 reprezentują takie makrocząsteczki z 10, 18 i 20 merami tlenku propylenu ($M_{\text{obl}}=580,8$; 1025,0 i 1141,3). Należy nadmienić, że makrocząsteczki **E** i **F** powstały w reakcji przeniesienia łańcucha makrocząsteczek **C** i **D** (w aktywnej formie, to znaczy z końcową grupą alkoholową) na monomer.

W polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej *tert*-butanolanem potasu ($t\text{-BuO}^-\text{K}^+$) w obecności eteru 18C6 i/lub *tert*-butanolu nienasycenie oraz masy cząsteczkowe i dyspersyjność polimerów zależą od stosunku reagentów. Polimeryzacje prowadzone były w różnych stężeniach monomeru i inicjatora: $[\text{PO}]_0=2,0$, $[\text{I}]_0=0,1$ mol/dm³, odpowiednio w syntezach 6,7,10,11,14-16, oraz $[\text{PO}]_0=10,0$, $[\text{I}]_0=0,05$ mol/dm³ w syntezach 8,9,12,13,17-21. Wyniki analiz uzyskane metodą ¹³C NMR oraz SEC zamieszczono w tabeli 8.

Tabela 8. Charakterystyka poli(tlenku propylenu) otrzymanego w polimeryzacji inicjowanej *tert*-butanolanem potasu w obecności 18C6 i/lub *tert*-butanolu

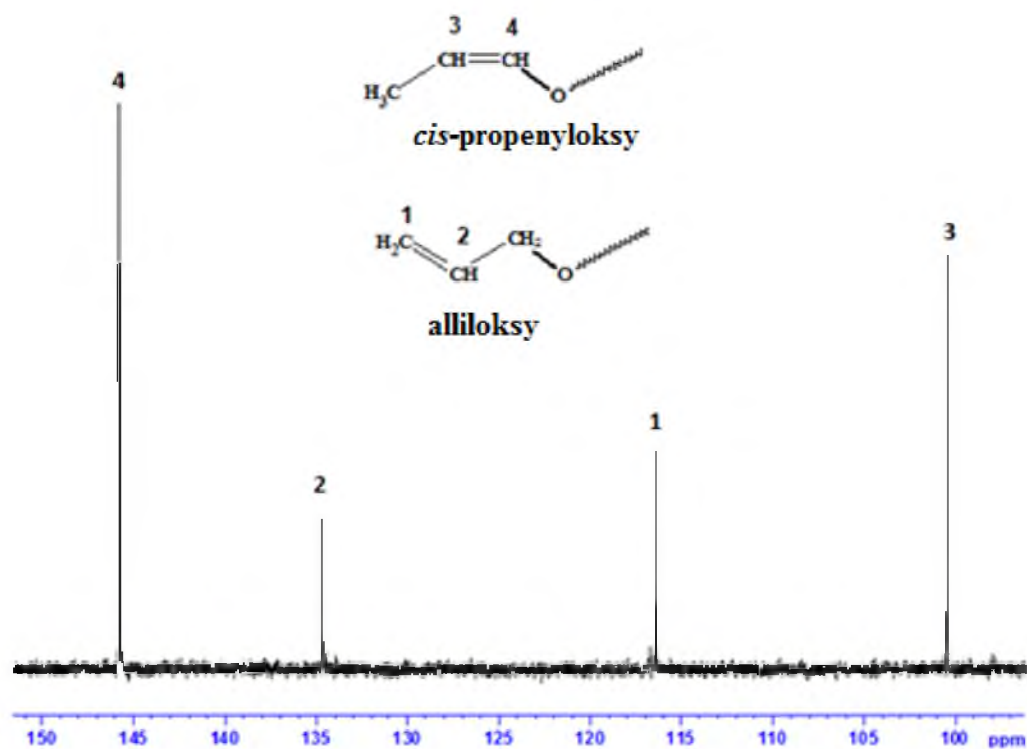
Nr	System inicjujący	Makrocząsteczki z początkowymi grupami nienasyconymi (%-mol)	M_n (SEC)	M_w/M_n (SEC)
Seria A				
6(4a)	<i>t</i> -BuOK	14,0	2600	1,05
7 (4b)	<i>t</i> -BuOK/18C6 (1/1)	26,8	2300	1,05
8	<i>t</i> -BuOK	28,4	6400	1,07
9	<i>t</i> -BuOK/18C6 (1/1)	40,1	5800	1,06
Seria B				
10	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH (1/1)	10,1	1700	1,07
11	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH (1/3)	1,3	1000	1,10
12	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH (1/1)	22,5	6000	1,08
13	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH (1/3)	12,0	4700	1,12
Seria C				
14	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/1)	0,5	900	1,06
15	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/2)	0,3	1000	1,04
16	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/3)	0,2	1000	1,05
17	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/1)	4,1	4800	1,02

18	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/2)	3,5	4800	1,09
19	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/3/3)	3,3	4900	1,04

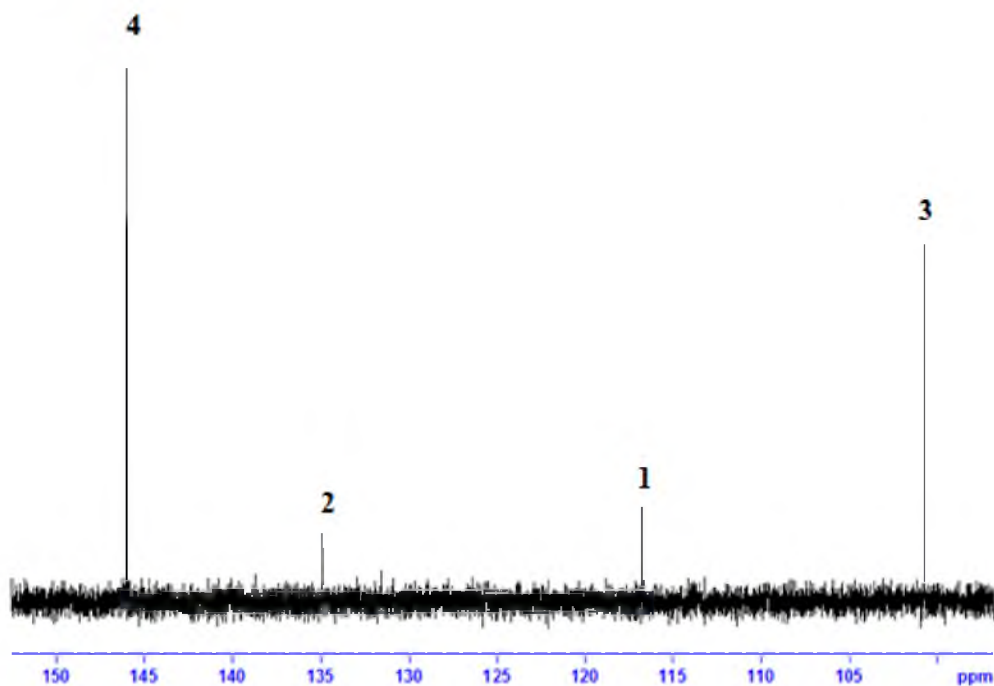
Seria *D*

20	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/5/3)	1,1	4100	1,03
21	<i>t</i> -BuOK/ <i>t</i> -BuOH /18C6 (1/7/3)	0,3	3700	1,04

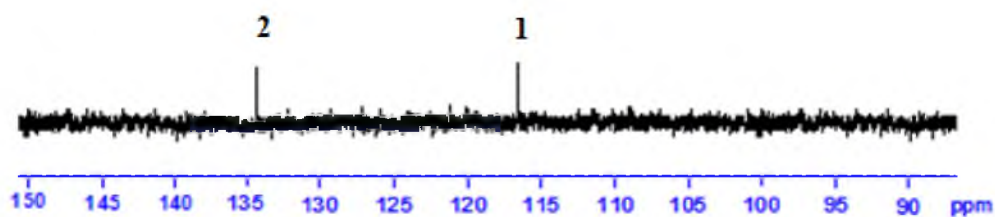
Nienasycenie otrzymanych polimerów zmienia się w szerokim zakresie, od 0,2 do 40,1 % -mol, w zależności od obecności dodatków. Nienasycenie reprezentowane przez początkowe grupy alliloksy, jak również w niektórych polimerach przez izomeryczne grupy *cis*-propylenowe wyznaczono za pomocą spektroskopii ^{13}C NMR. Rysunek 9 przedstawia widma ^{13}C NMR polimerów 9 i 7 oraz dodatkowo polimeru 14.



(a)



(b)



(c)

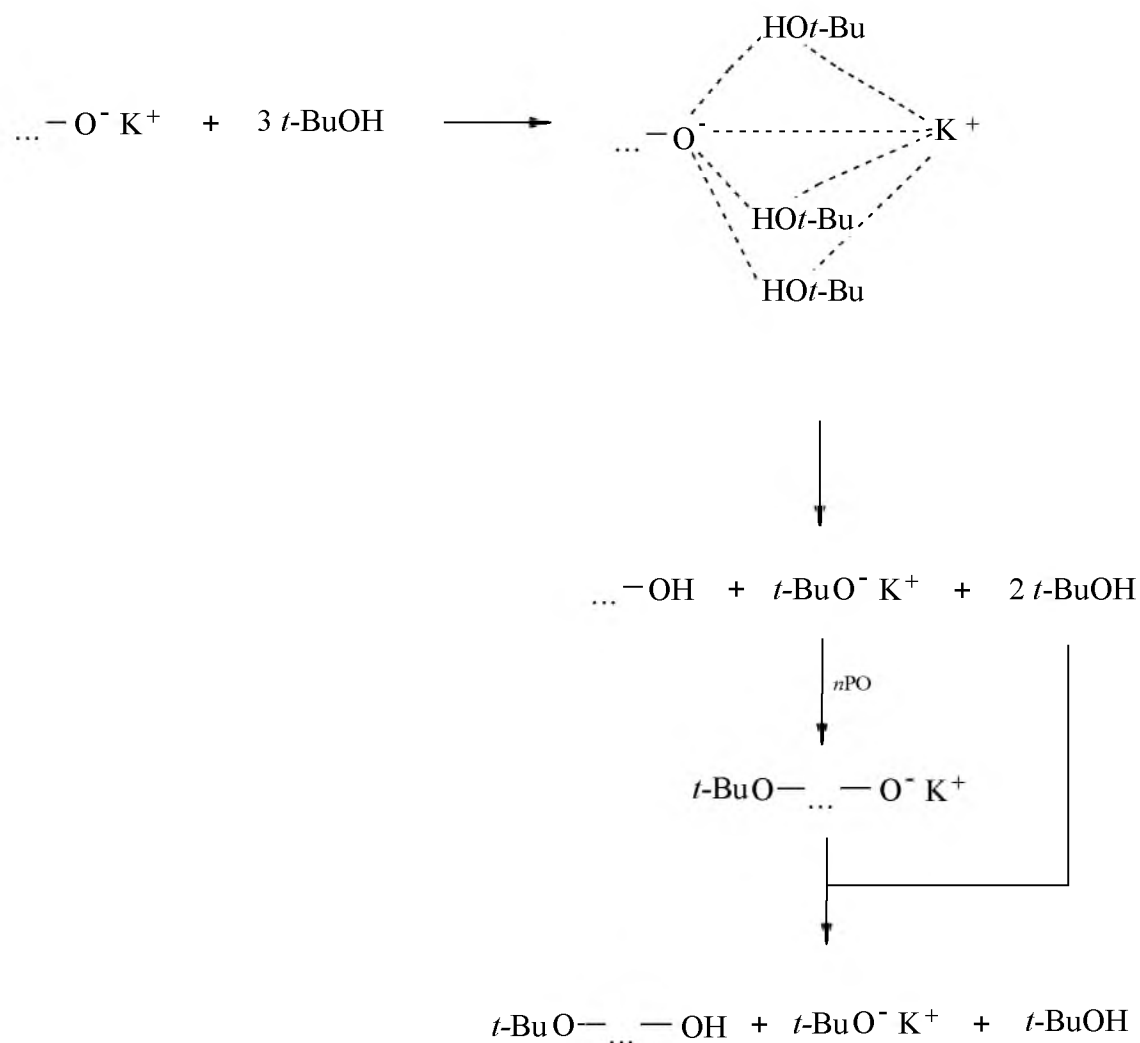
Rysunek 9. Widmo ^{13}C NMR polimerów **9** (a), **7** (b) i **14** (c) z nienasyconymi grupami początkowymi

Wprowadzenie ligandu 18C6 do układu powoduje wyraźny wzrost nienasycenia polimeru (polimer **7** i **9** w serii *A*). Wskazuje to, że wzrost szybkości deprotonacji monomeru jest większy niż wzrost szybkości propagacji.

Warto zauważyć, że wzrostowi nienasycenia polimeru w obecności ligandu towarzyszy spadek mas molowych, w wyniku zwiększenia liczby łańcuchów polimerowych spowodowanych reakcją przeniesienia łańcucha na monomer.

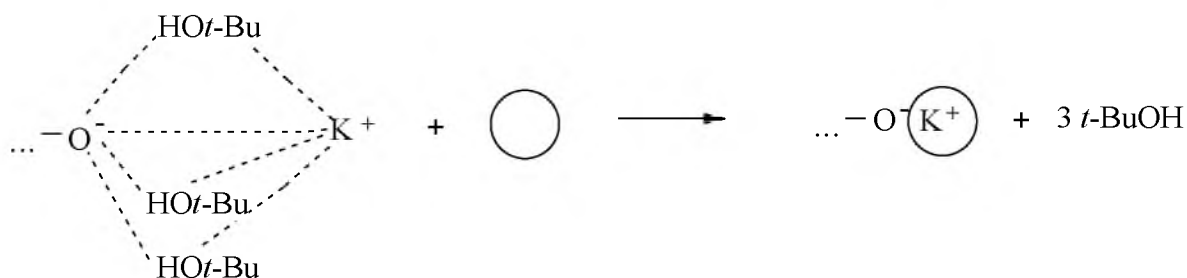
Zastosowanie mieszanin *t*-BuOK/*t*-BuOH jako inicjatorów powoduje wyraźne zmniejszenie nienasycenia polimerów i M_n , zwłaszcza dla systemu 1/3 (polimer **11** i **13** w serii *B*). Efekt ten jest związany z reakcją przeniesienia łańcucha na alkohol, która biegnie z

większą szybkością niż reakcja przeniesienia łańcucha na monomer. Przebieg procesu został pokazany na schemacie 86.



Schemat 86. Tworzenie się par jonowych oddziaływujących z trzema cząsteczkami alkoholu i ich udział w reakcji prowadzącej do przeniesienia łańcucha na alkohol

Seria *C* dotyczy syntez w których użyto układ *t*-BuOK/*t*-BuOH (1/3) oraz ligand w stosunkach molowych $\text{K}^+/\text{18C6}=1/1$, $1/2$ lub $1/3$. W dwóch seriach polimeryzacji przeprowadzonych przy niskim (**14-16**) i wysokim (**17-19**) początkowym stężeniu monomeru, zaobserwowano dalsze zmniejszenie nienasycenia polimerów. Najniższy poziom nienasycenia występuje w układzie *t*-BuOK/*t*-BuOH/18C6 (1/3/3) (polimer **16**). Wpływ dodanego ligandu został przedstawiony na schemacie 87.



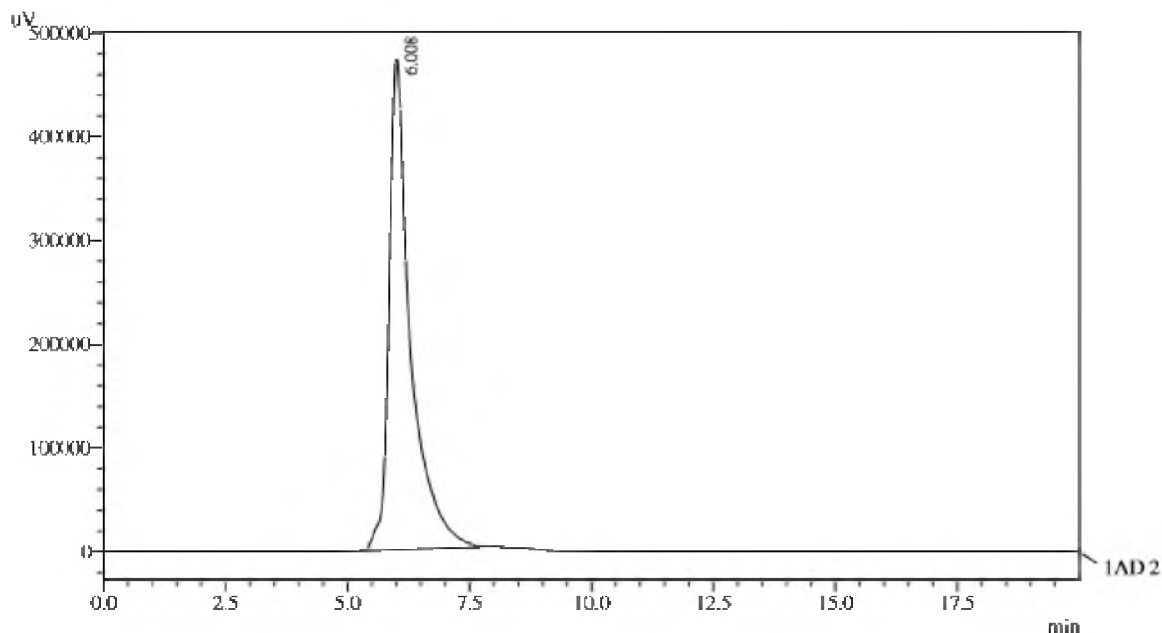
Schemat 87. Dekompozycja par jonowych oddziaływujących z trzema cząsteczkami alkoholu w obecności makrocyklicznego ligandu

Nukleofilowość i zasadowość skompleksowanej pary jonowej są większe niż w przypadku par jonowych oddziaływujących z trzema cząsteczkami alkoholu. Jednakże, w systemie aktywowanym przez ligand szybkość reakcji przeniesienia łańcucha na monomer jest mniejsza niż szybkość propagacji. Tak więc, wpływ ligandu na zachowanie się skompleksowanych par jonowych jest przeciwny do tego, który był obserwowany dla par jonowych oddziaływujących z trzema cząsteczkami alkoholu. W pierwszym przypadku nienasycenie polimerów zwiększa się, zaś w drugim zmniejsza się. Wynika to przypuszczalnie ze zmiany szybkości deprotonacji alkoholu. Interesujący jest fakt, że masa cząsteczkowa polimerów jest prawie stała ($M_n \sim 1000$) dla niskiego stężenia $[\text{PO}]_0 = 2,0 \text{ mol/dm}^3$, a także dla wysokiego $[\text{PO}]_0 = 10,0 \text{ mol/dm}^3$ ($M_n \sim 4800$). Ponadto, wartości te są podobne do M_n polimerów **11** i **13**. Nieoczekiwanie, ligand 18C6 nie wpływa na masę cząsteczkową polimerów otrzymanych w badanym systemie, w przeciwieństwie do wcześniej publikowanych wyników [191]. Dalsze dodawanie alkoholu (polimery **20** i **21** w serii *D*) powoduje zmniejszenie nienasycenia i M_n polimeru.

Dyspersyjność (M_w/M_n) dla wszystkich zsyntezowanych polimerów w niniejszej pracy jest ogólnie niska, prawdopodobnie ze względu na dużą szybkość reakcji wymiany przeciwjonu.

Obecność niepolarnego rozpuszczalnika, to znaczy *n*-pentanu, w mieszaninie reakcyjnej, powoduje stosunkowo niewielki spadek nienasycenia polimeru. Na przykład, nienasycenie PPO otrzymanego w sposób podobny do polimeru **1**, lecz w mieszaninie THF/*n*-pentan=1/1 lub 1/5 (v/v) osiąga wartości odpowiednio równe 13,1 i 11,4%, natomiast M_n polimerów jest praktycznie stała.

Warto również zaznaczyć, że chromatogramy żelowe polimerów otrzymanych w obecności *t*-butanolanu potasu mają charakter unimodalny (rysunek 10). Dodatek *t*-butanolu i ligandu nie wpływa na modalność polimerów.



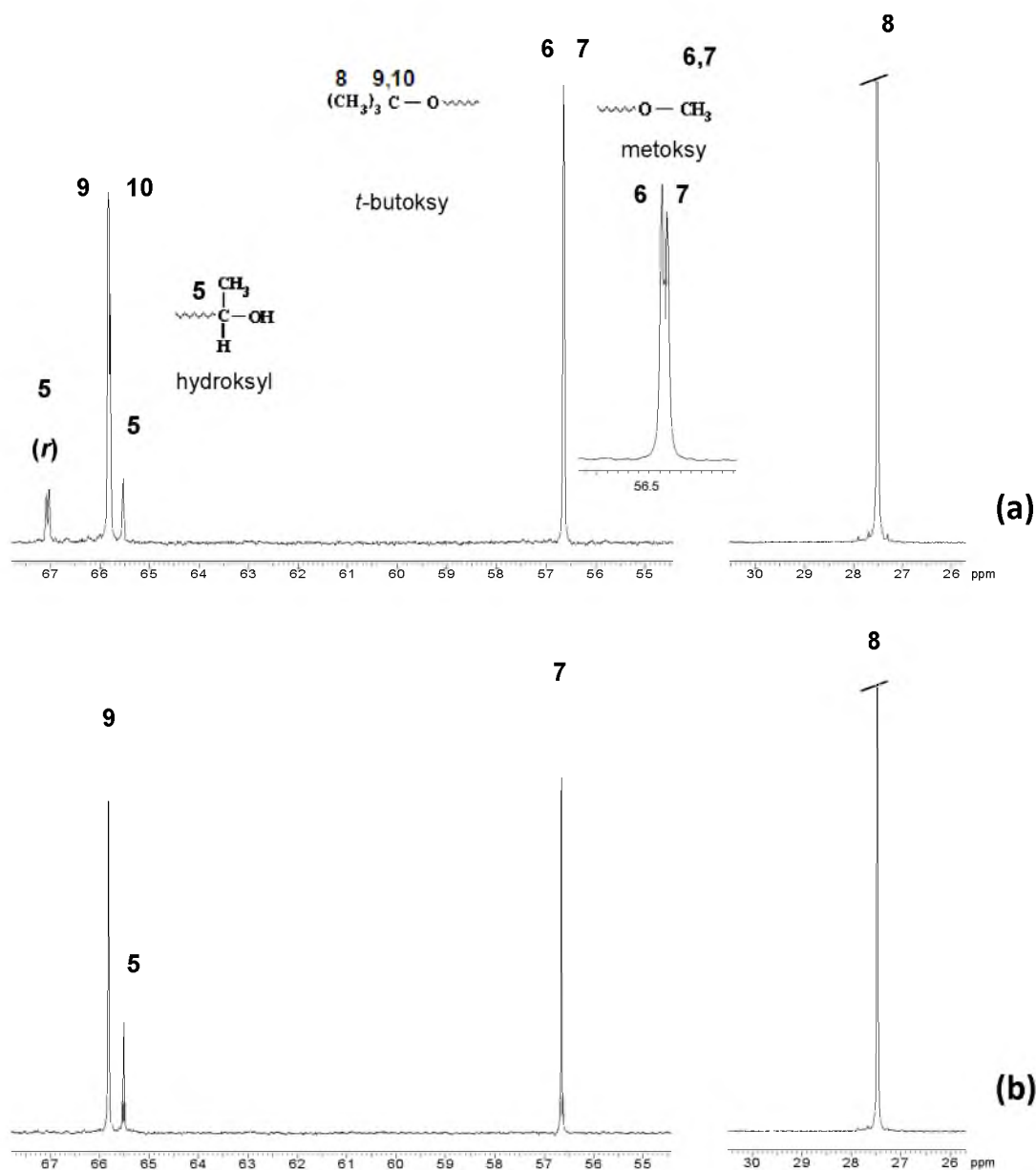
Rysunek 10. Chromatogram SEC polimeru **17** zsyntezowanego w obecności *t*-butanolanu potasu aktywowanego 18C6 i zawierającego nadmiar *t*-butanolu

Uzyskane wyniki wskazują, że wpływ ligandu na nienasycenie i masę molową polimerów zsyntezowanych w obecności $t\text{-BuO}^- \text{K}^+$ jest przeciwny do opisanego wcześniej w literaturze [192,193] dla podobnych układów, w których inicjatorami były mieszaniny innych alkoholanów potasu z alkoholami. Obecność ligandu powinna skutkować wzrostem szybkości propagacji, jak również deprotonacji monomeru i alkoholu. Przypuszczalnie, w takim przypadku wzrost szybkości reakcji przeniesienia łańcucha na alkohol jest większy niż wzrost szybkości przeniesienia łańcucha na monomer, co prowadzi do zmniejszenia nienasycenia polimeru.

6.1.1.3. Wpływ ligandu oraz rodzaju inicjatora na mechanizm polimeryzacji

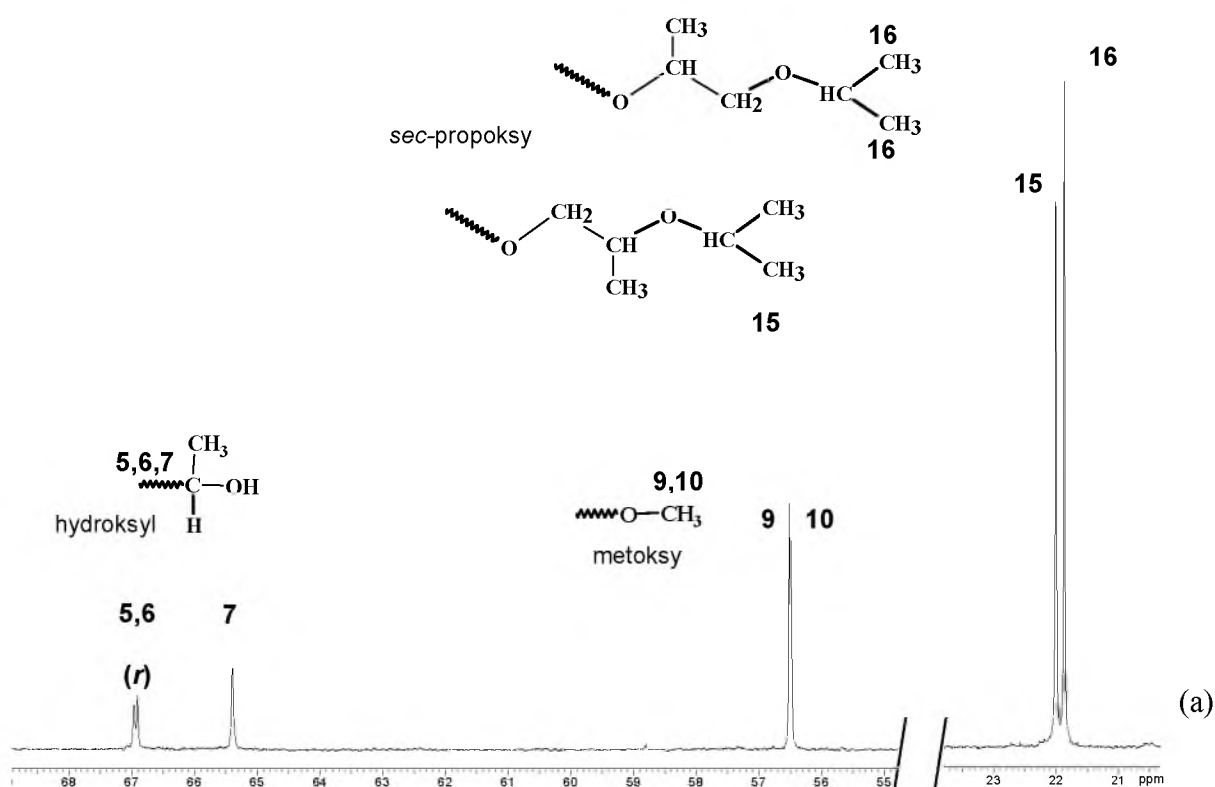
W niniejszej pracy w rozdziale 6.1.1.1. wykazano, że inicjowanie polimeryzacji tlenku propylenu zachodzi nie tylko w wyniku otwarcia pierścienia oksiranowego, ale także przez deprotonację grupy metylowej w cząsteczce monomeru. W etapie inicjowania alkoholany potasu zachowują się więc jak zasady nukleofilowe. Reagując jak nukleofile, otwierają

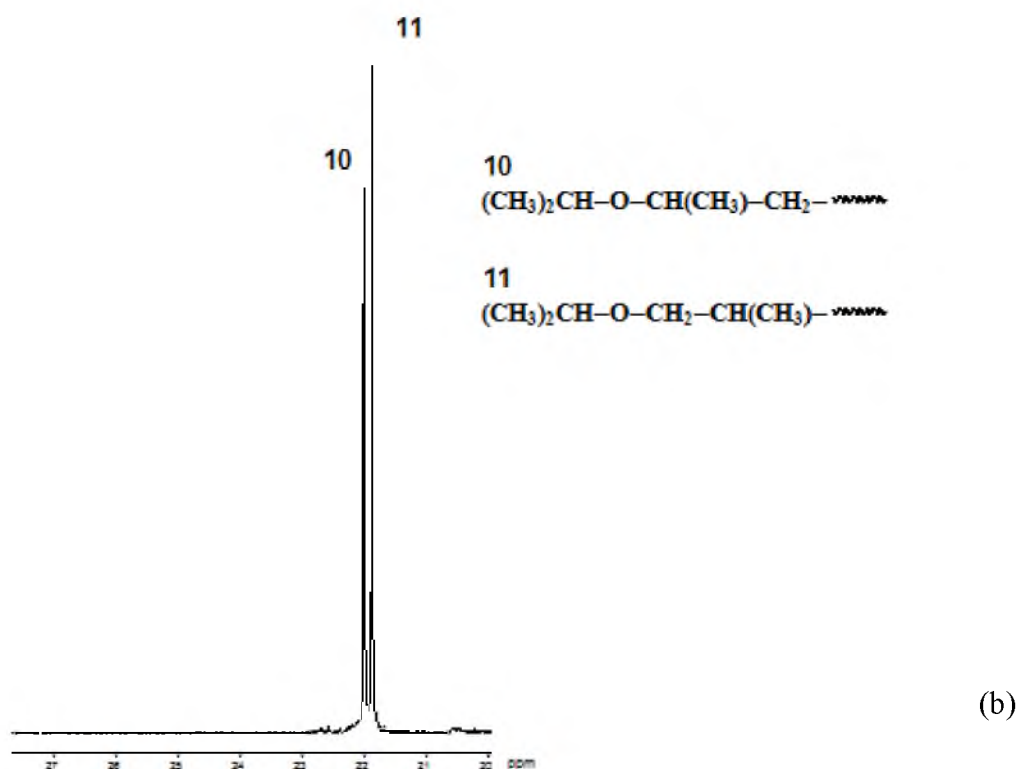
pierścień wyłącznie w pozycji β , z jednym wyjątkiem, gdy otwarcie zachodzi zarówno w pozycji β jak również α . Na rysunku 11 przedstawiono przykładowo widma ^{13}C NMR polimerów otrzymanych w obecności $t\text{-BuO}^- (\text{K}^+)$. Polimery zostały zsyntezowane na bazie monomeru racemicznego (a) oraz jednego z enancjomerów (b).



Rysunek 11. Widmo ^{13}C NMR poli(tlenku propylenu) zsyntezowanego w obecności $t\text{-BuO}^- (\text{K}^+)$ z racemicznego monomeru (a) oraz jednego z enancjomerów, to jest S -(-)-tlenku propylenu (b)

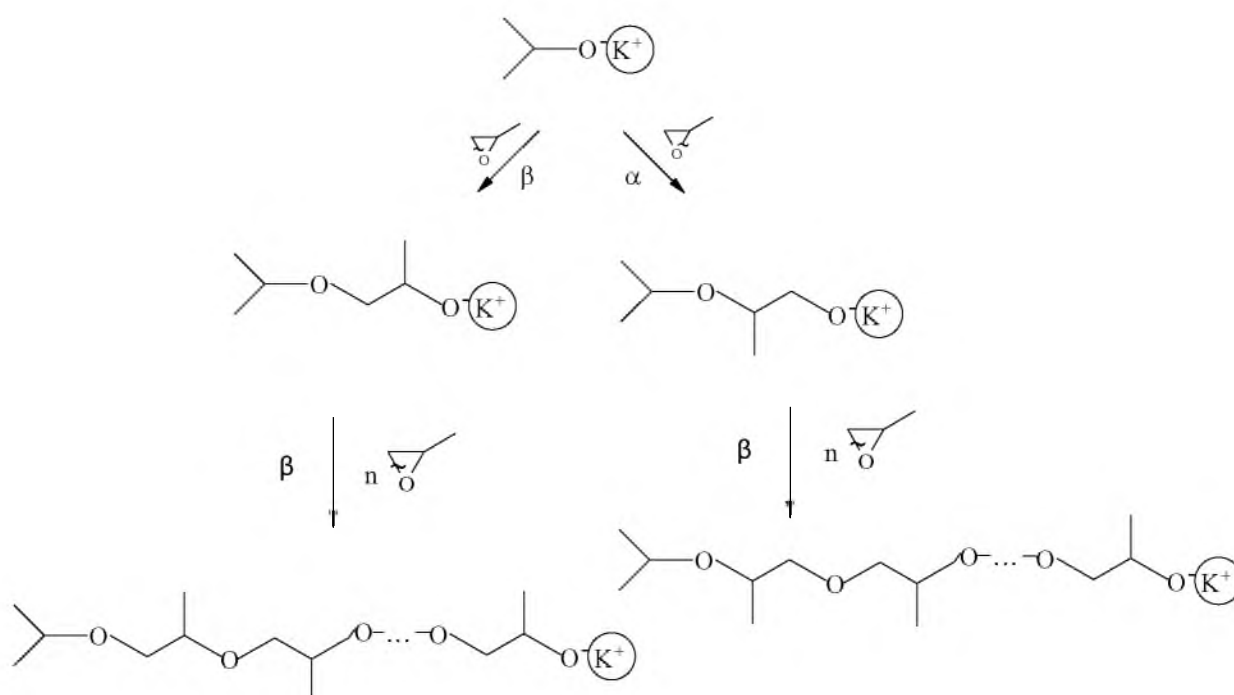
Sygnaly węgla początkowej grupy *tert*-butoksy są obecne przy 27.59 i 65.75 ppm (odpowiednio $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{CO}-$ i $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}\text{O}-$). Rozszczepienie sygnału przy około 65.6 ppm może być związane z chiralnością sąsiedniego węgla metinowego CH w grupie $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2^*\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$. Aby to potwierdzić, w oddzielnych eksperymentach otrzymano dwa polimery na bazie czystych enancjomerów (izomerów optycznych) w takich samych warunkach. Każdy z dwóch polimerów wykazywał pojedyncze sygnały grupy *tert*-butoksy, co potwierdziło przyjętą hipotezę. W polimeryzacji inicjowanej $t\text{-BuO}^- (\text{K}^+)$ pierścień oksiranowy w monomerze otwierał się wyłącznie w pozycji β . Przeprowadzona porównawczo metodą ^{13}C NMR analiza polimeru otrzymanego wobec $i\text{-PrO}^- (\text{K}^+)$ dała jednak odmienny wynik (rysunek 12).





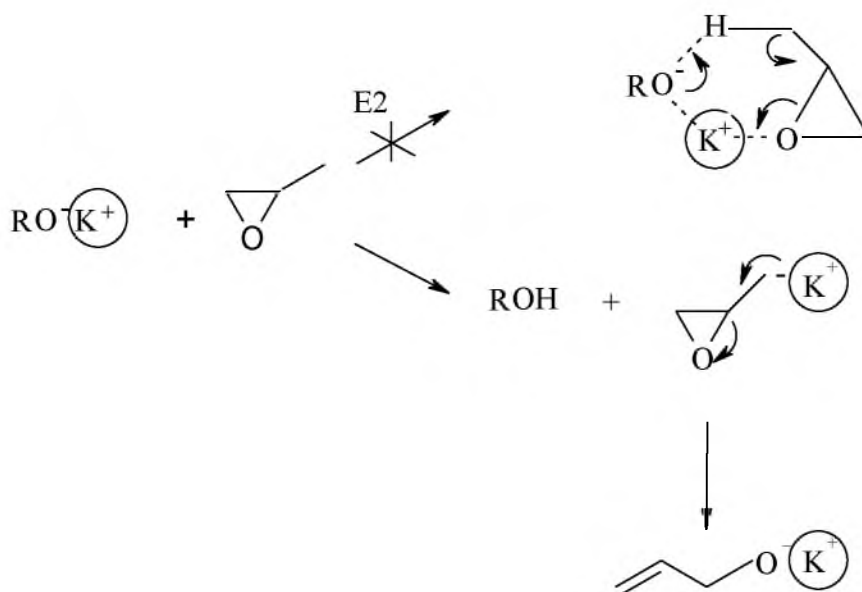
Rysunek 12. Widmo ^{13}C NMR poli(tlenku propylenu) zsyntezowanego w obecności $i\text{-PrO}^- (\text{K}^+)$ z racemicznego monomeru (a) oraz jednego z enancjomerów (b)

Nieoczekiwanie, w zakresie charakterystycznym dla grup metylowych początkowej grupy izopropoksy, dwa sygnały grup $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-$ zostały zaobserwowane przy 22.01 i 22.15 ppm. Przyjęto, że sygnały te mogą pochodzić od dwóch różnych grup izopropoksy, znajdujących się na początku łańcucha polimeru, to jest R_1 : $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ (22.01 i 72.09 ppm) i R_2 : $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O}-$ (22.15 i 72.13 ppm). Zaproponowano, że podczas inicjowania polimeryzacji w obecności $i\text{-PrO}^- (\text{K}^+)$ pierścień oksiranowy w cząsteczce tlenku propylenu ulega otwarciu nie tylko w pozycji β , jak to obserwowano dotychczas w anionowej polimeryzacji tego monomeru w obecności innych inicjatorów, ale także w pozycji α ($\beta/\alpha = 53 \text{ mol-\%} / 47 \text{ mol-\%}$). Przebieg polimeryzacji przedstawiono na schemacie 88. Taki sam wynik uzyskano w polimeryzacji dwóch enancjomerów tlenku propylenu, co potwierdza obserwowany efekt. W etapie wzrostu łańcucha kolejne cząsteczki monomeru przyłączają się natomiast wyłącznie z otwarciem pierścienia w pozycji β .



Schemat 88. Mechanizm inicjowania i propagacji w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej $i\text{-PrO}^-\text{K}^+$

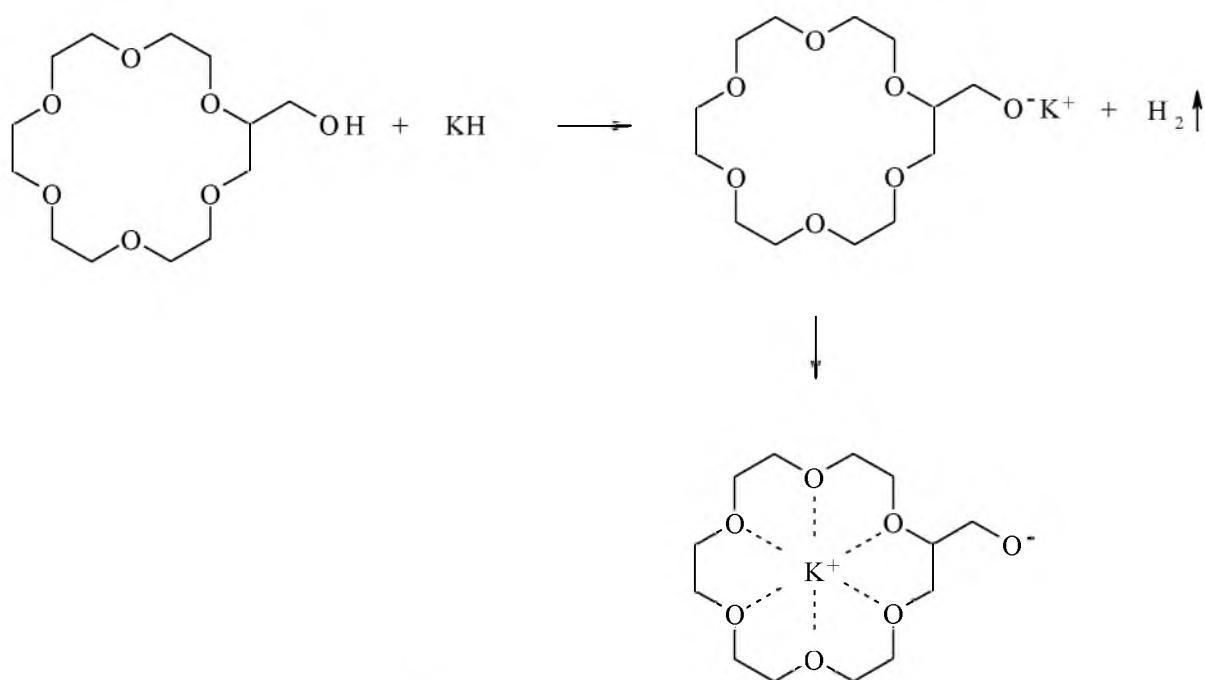
Stosowane w niniejszej pracy do inicjowania polimeryzacji alkoholany potasu aktywowane ligandem zachowują się również jak zasady. Związki te deprotonują monomer, co skutkuje tworzeniem się allilanu potasu. Jednak, w obecności ligandu reakcja ta nie może zachodzić w wyniku eliminacji E2, jak postulowano wcześniej dla innych układów, nie zawierających ligandu. Przyczyną są przeszkody steryczne związane z dużą objętością ligandu oraz silne oddziaływania przeciwnonu z ligandem. W tym przypadku zaproponowano mechanizm bezpośredniej deprotonacji monomeru zarówno przez inicjator (schemat 89), jak również alkoholowe centrum wzrostu łańcucha.



Schemat 89. Mechanizm deprotonacji monomeru przez inicjator w polimeryzacji tlenku propylenu w obecności alkoholów potasu aktywowanych ligandem

Powstający w tej reakcji przejściowo związek metaloorganiczny, to jest glicydylopotas jest nietrwały i ulega przegrupowaniu do allilanu potasu.

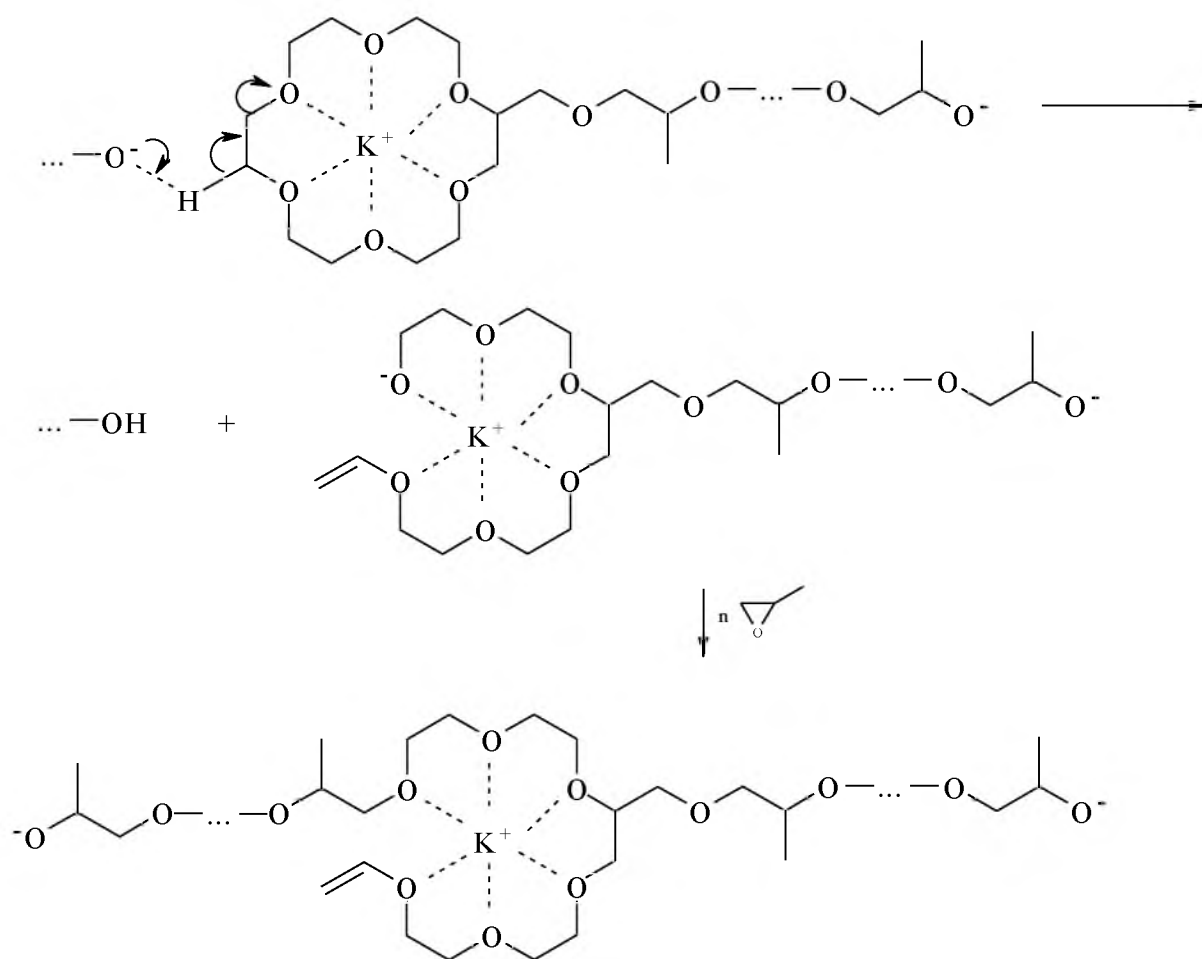
Dalsze badania wykazały nieoczekiwanie, że deprotonacji może ulegać również ligand. Przyjęto, że taka reakcja zachodzi w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej alkoholem **5**, który ma w cząsteczce wbudowany pierścień eteru koronowego. Alkoholan ten otrzymano w reakcji 18C6-metanolu z wodorkiem potasu i zaproponowano, że zawiera on kation potasu skompleksowany przez ligand, nie występuje natomiast pod postacią pary jonowej z kationem niekompleksowanym (schemat 90).



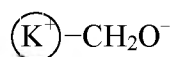
Schemat 90. Synteza alkoholanu $\text{K}^+-\text{CH}_2\text{O}^-$ do inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu

Anion alkoksylanowy w otrzymanym alkoholu można określić jako wolny anion, gdyż praktycznie nie oddziałuje on z przeciwjonem. Należało zatem oczekiwać, że będzie silniejszą zasadą od anionu tworzącego parę jonową $\text{O}^- \text{K}^+$. Obecność bardzo dużego podstawnika, czyli pierścienia eteru koronowego w cząsteczce inicjatora powinna zmniejszyć jego nukleofilowość. Wpłynęło to na nienasycenie poli(tlenku propylenu), które jest największe w porównaniu do nienasycenia obserwowanego przy zastosowaniu innych alkoholów (tabela 4).

Zwiększona zasadowość anionu alkoholowego jest również odpowiedzialna za uboczną reakcję deprotonacji ligandu. Przyjęto, że w czasie polimeryzacji alkoholowe centrum wzrostu łańcucha reaguje z pierścieniem eteru koronowego, znajdującego się na początku drugiej makrocząsteczki. Przebieg takiej reakcji zamieszczono przykładowo na schemacie 91.



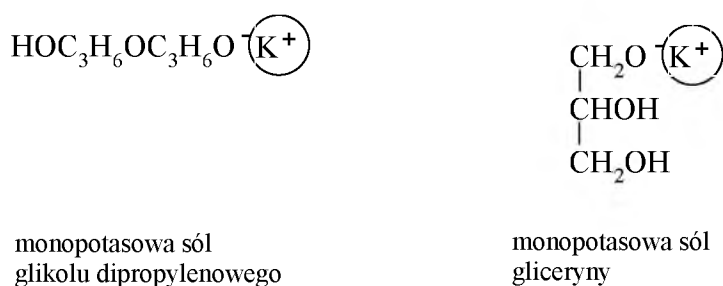
Schemat 91. Deprotonacja pierścienia 18C6 w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej



W wyniku deprotonacji ligandu powstają makrocząsteczki z dwoma aktywnymi centrami wzrostu łańcucha oraz krótkim bocznym łańcuchem zbudowanym z grup oksyetylenowych, dających na widmie ^{13}C NMR sygnały grup $-\text{CH}_2\text{O}-$ w zakresie 67,0 – 72,0 ppm oraz zakończonym grupą winyloksy. Podobny efekt deprotonacji ligandu zaobserwowano wcześniej w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej alkalidem K^+K^- (15-korona-5)₂, w której tworzył się przejściowo reaktywny związek metaloorganiczny [194,195].

6.1.2. Polimeryzacja tlenku propylenu inicjowana solami monopotasowymi glikolu dipropylenowego lub gliceryny aktywowanych ligandem 18-korona-6

W rozdziale 6.1.1.2. poddano dyskusji wyniki badań wpływu alkoholu na przebieg polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej *tert*-butanolanem potasu aktywowanym ligandem 18C6 oraz nienasycenie i masę molową otrzymanych polimerów. W tej części pracy do inicjowania polimeryzacji zastosowano aktywowane ligandem sole monopotasowe glikolu dipropylenowego i gliceryny, czyli alkoholany zawierające w cząsteczkach jedną lub dwie grupy hydroksylowe (schemat 92).



Schemat 92. Sole monopotasowe z grupami hydroksylowymi aktywowane ligandem 18C6 stosowane do inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu

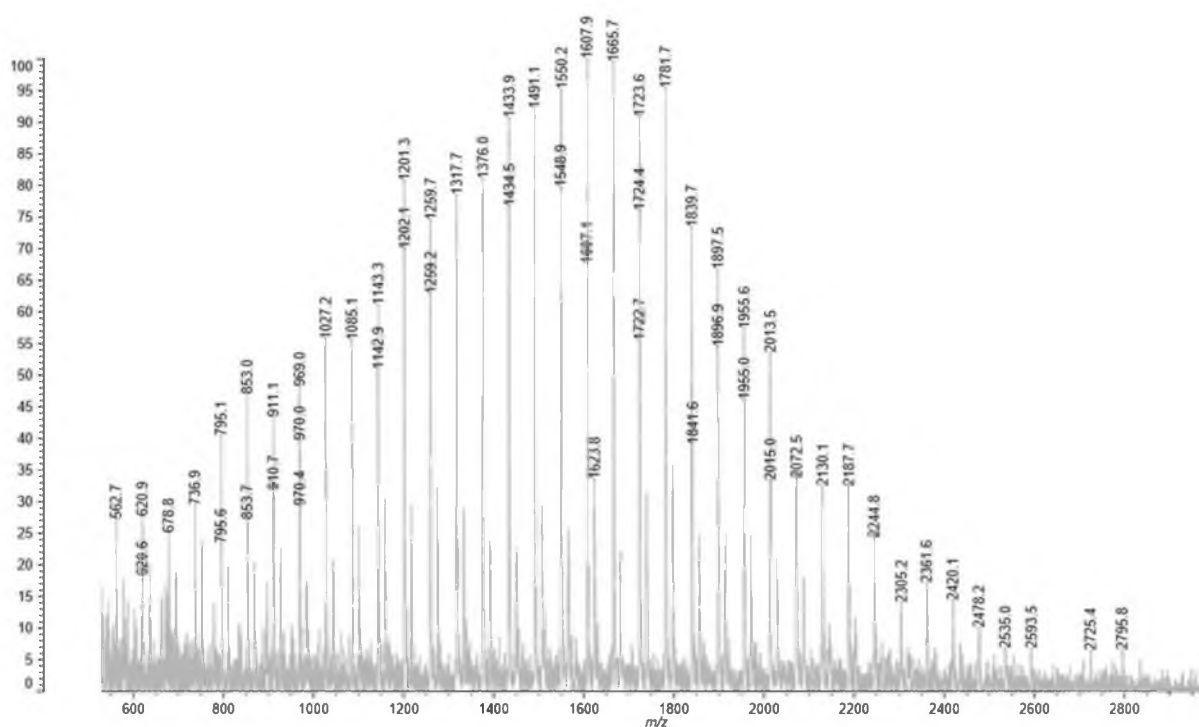
W tabeli 9 przedstawiono wartości mas molowych (M_n) i dyspersyjności (M_n/M_w) wybranych polimerów otrzymanych wobec wyżej wymienionych soli.

Tabela 9. Polimeryzacja tlenku propylenu inicjowana solami monopotasowymi alkoholi wielowodorotlenowych aktywowanych ligandem 18C6; **22**, **22'** i **22''**: $[I]_0=0,1 \text{ mol/dm}^3$, **23**: $[I]_0=0,02 \text{ mol/dm}^3$

Nr	Inicjator	[Monomer] mol/dm ³	Frakcje polimeru (%)	M _n (SEC)	M _w /M _n (SEC)
22	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O} \text{ (K}^+ \text{)}$	2,0	-	1500	1,09
22'	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O} \text{ (K}^+ \text{)}$	5,0	-	3200	1,12
22''	$\text{HOC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O} \text{ (K}^+ \text{)}$	10,0	-	6300	1,13
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \text{ (K}^+ \text{)} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	10,0	a(82) b(18)	3000 1100	1,07 1,10

Wraz ze wzrostem początkowego stężenia monomeru w przypadku inicjowania polimeryzacji monopotasową solą glikolu dipropylenowego (**22**, **22'**, **22''**) rośnie masa molowa polimeru. Otrzymane polimery mają charakter unimodalny.

W celu określenia budowy makrocząsteczek zastosowano technikę MALDI-TOF.

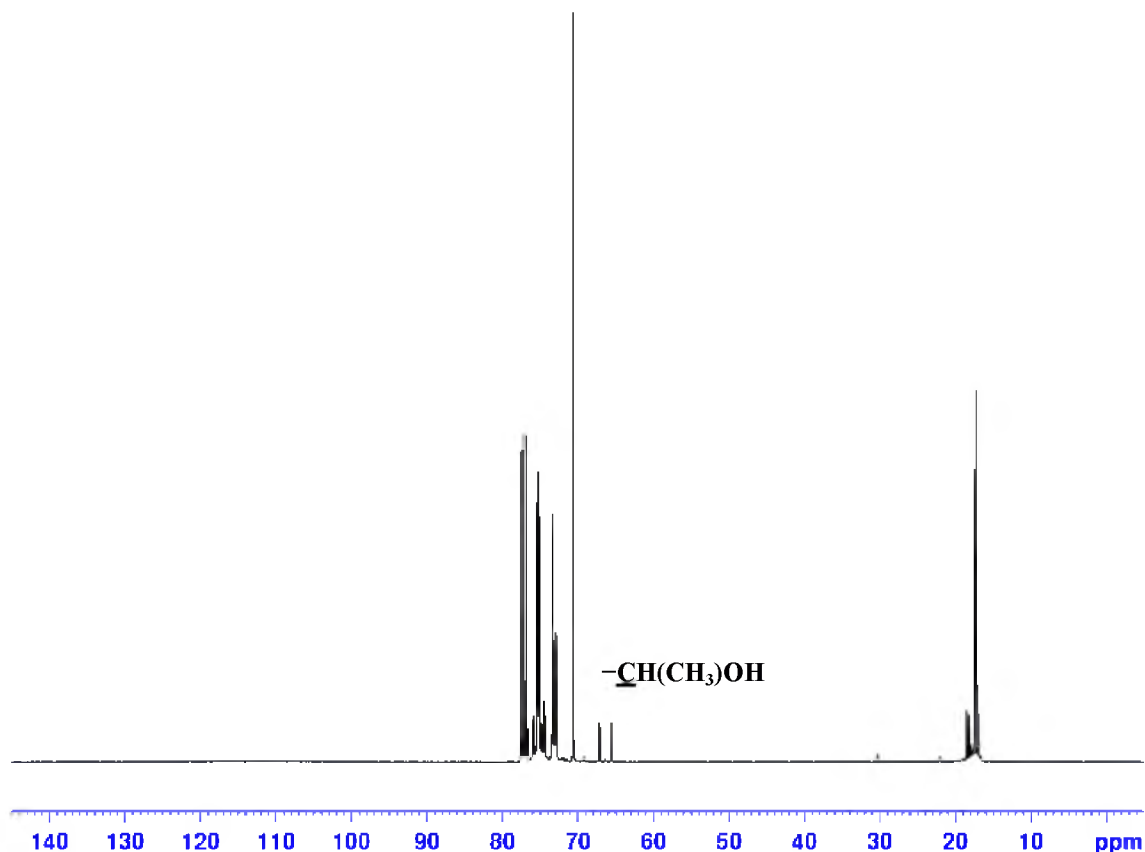


Rysunek 13. Widmo MALDI-TOF poli(tlenku propylenu) **22** otrzymanego w obecności monopotasowej soli glikolu dipropylenowego aktywowanej ligandem 18C6

Na widmie (rysunek 13) widoczne są dwie serie sygnałów. Pierwsza seria od m/z 620.9 do 2593.5 reprezentuje makrocząsteczki zawierające centralną część grupy $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$

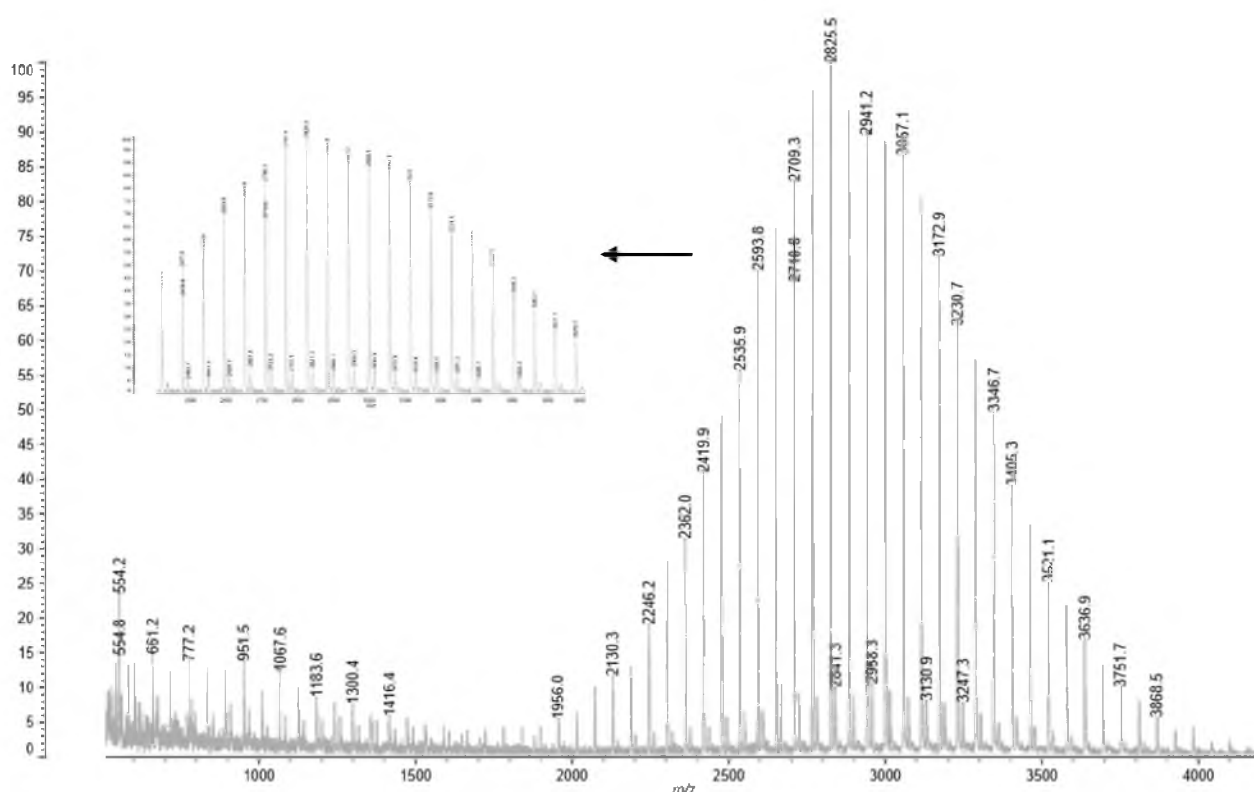
pochodzącej od inicjatora i dwie końcowe grupy OH. Na przykład, piki przy m/z 736,9, 1317,7 i 2130,1 reprezentują makrocząsteczki zawierające odpowiednio 10, 20 i 30 merów tlenku propylenu ($M_{\text{obl}}=738,0$, 1318,8 i 2132,9, odpowiednio). Istnieją one jako addukty z jonami sodu. Druga seria sygnałów od m/z 637,0 do 2609,6 reprezentuje makrocząsteczki o takiej samej strukturze tworzące addukty z jonami potasu. Na przykład piki przy m/z 1043,3, 1681,8 i 2436,2 należą do makrocząsteczek z 15, 26 i 39 merami tlenku propylenu ($M_{\text{obl}}=1044,5$, 1683,3 i 2438,4, odpowiednio).

Analiza polimerów przeprowadzona metodą ^{13}C NMR nie wykazała sygnałów pochodzących od grup nienasyconych, co oznacza, że obecność grupy OH pochodzącej od inicjatora skutecznie ogranicza ich powstawanie. Na widmie występują sygnały węgla terminalnych grup metinowych połączonych z grupami hydroksylowymi przy 65.56, 67.09, 67.15 ppm (rysunek 14). Podobny rezultat uzyskano dla poli(tlenku propylenu) **23** zsyntezowanego w obecności monopotasowej soli gliceryny.



Rysunek 14. Widmo ^{13}C NMR poli(tlenku propylenu) zsyntezowanego w polimeryzacji inicjowanej monopotasową solą gliceryny aktywowaną ligandem 18C6

Widmo MALDI-TOF tego polimeru przedstawiono na rysunku 15.

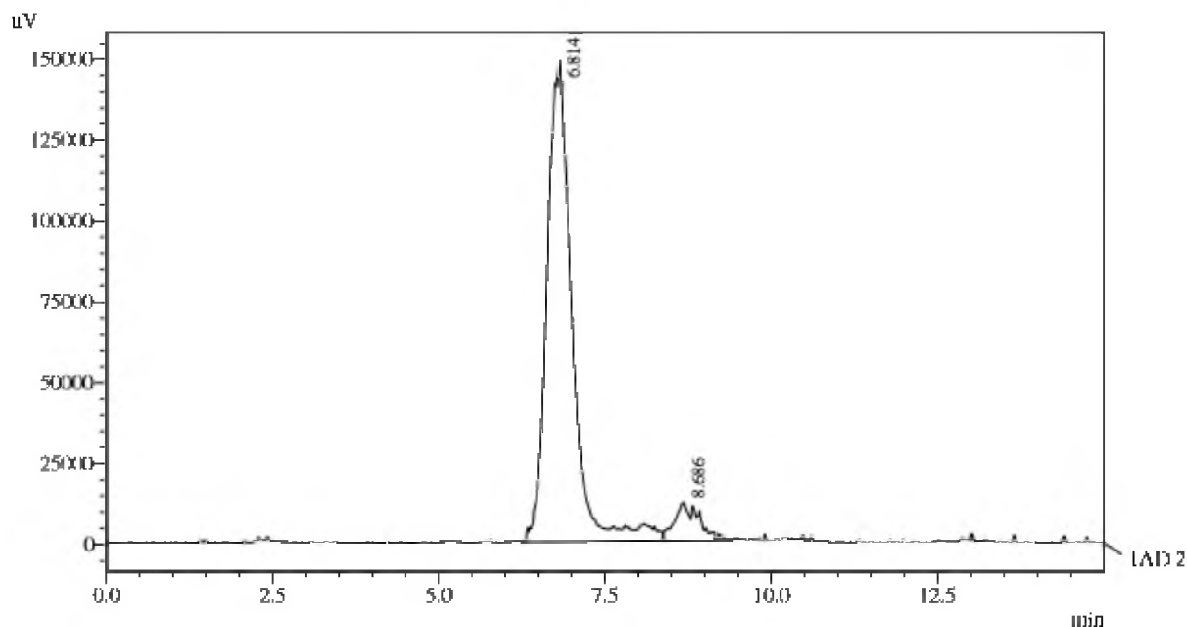


Rysunek 15. Widmo MALDI-TOF poli(tlenku propylenu) **23** otrzymanego w obecności monopotasowej soli gliceryny aktywowanej ligandem 18C6

Na widmie zaobserwowano sygnały pochodzące od dwóch frakcji polimeru. W zakresie m/z 600 do 1700 widoczne są dwie serie sygnałów. Piki o większej intensywności, na przykład przy m/z 661,2 1067,6 i 1416,4 reprezentują makrocząsteczki zawierające centralną część grupy $\text{—CH}_2\text{CH}(\text{O—})\text{CH}_2\text{O—}$ pochodzącej od inicjatora oraz trzy końcowe grupy hydroksylowe. Istnieją one jako addukty z dwoma kationami sodu ($M_{\text{obl}}=660,8$, 1067,4 i 1415,9, odpowiednio) i posiadają trzy ramiona zawierające odpowiednio 9, 16 i 22 mery tlenku propylenu. Piki towarzyszące przy m/z na przykład 677,3, 1083,7 i 1432,5 odpowiadają makrocząsteczkom o takiej samej budowie lecz tworzącym addukty z jednym kationem sodu i jednym kationem potasu. Sygnały drugiej frakcji polimeru o wyższej masie molowej reprezentują analogiczne makrocząsteczki o budowie gwiazdистой z trzema ramionami, które występują w formie adduktów z jednym kationem sodu i jednym kationem potasu. Przykładowo, sygnały o dużej intensywności przy m/z 1956,0, 3230,7 i 3751,7 reprezentują makrocząsteczki zawierające odpowiednio 31, 53, i 62 mery tlenku propylenu ($M_{\text{obl}}=1954,7$, 3232,4 i 3755,1). Sygnałom tym towarzyszą piki o znacznie mniejszej intensywności. Na

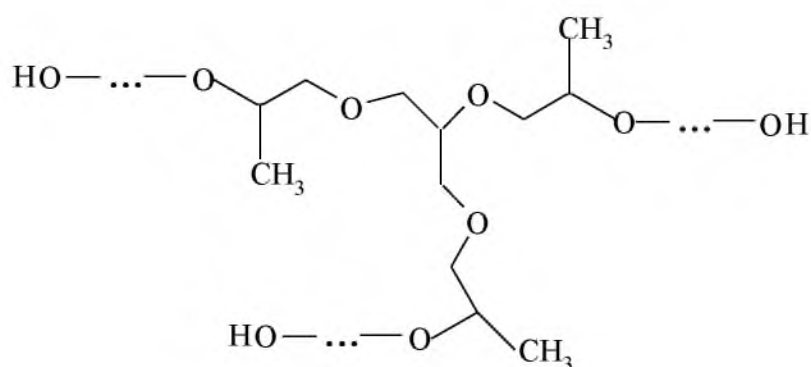
przykład piki przy m/z 1972,1, 3246,8 i 3767,8 reprezentują takie same makrocząsteczki, które tworzą addukty z dwoma kationami potasu ($M_{obl}= 1970,8, 3248,5$ i $3771,2$).

Analiza polimeru przeprowadzona metoda SEC potwierdziła utworzenie się dwóch frakcji polimeru, co przedstawiono na rysunku 16.



Rysunek 16. Chromatogram SEC poli(tlenku propylenu) **23** otrzymanego w obecności monopotasowej soli gliceryny aktywowanej ligandem 18C6

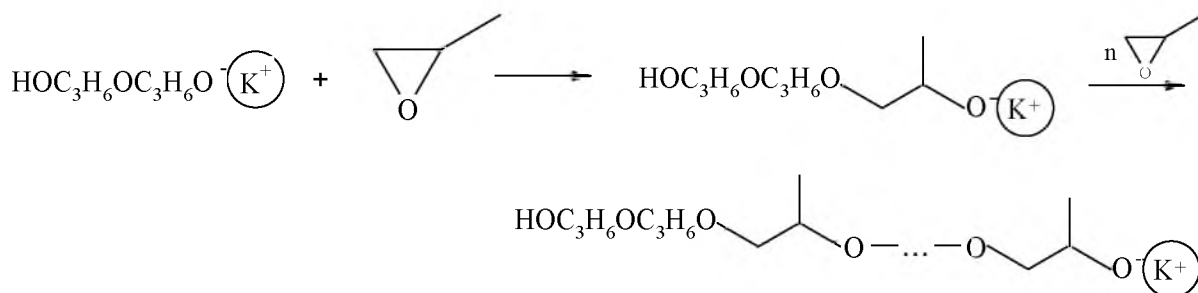
Schemat 93 przedstawia budowę polimeru otrzymanego w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej monopotasową solą gliceryny w obecności eteru 18-korona-6.



Schemat 93. Polieterotriol otrzymany w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej solą potasową gliceryny aktywowaną ligandem 18-korona-6

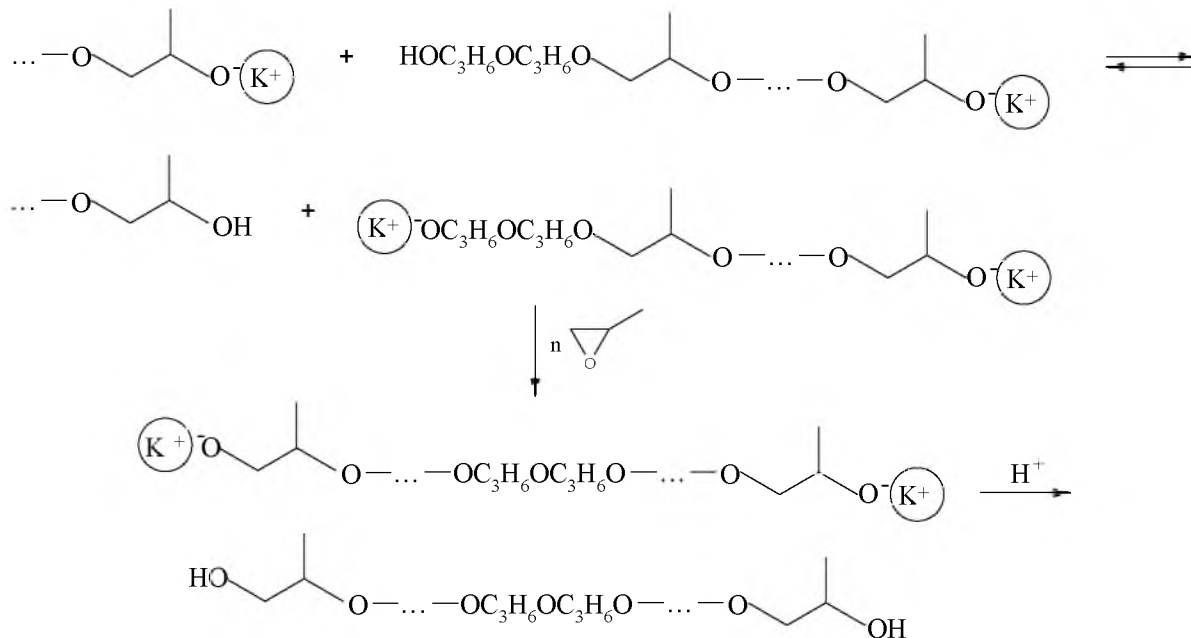
Na podstawie uzyskanych wyników analizy polimerów zaproponowano przebieg polimeryzacji tlenku propylenu, który przedstawiono na schematach 94 i 95.

Przyjęto, że w etapie inicjowania następuje otwarcie pierścienia cząsteczki monomeru a następnie propagacja, która zachodzi początkowo w jednym kierunku.



Schemat 94. Inicjowanie polimeryzacji tlenku propylenu i wzrost łańcucha w jednym kierunku

W dalszych etapach procesu zachodzi reakcja wymiany kationu, dzięki której wzrost łańcucha następuje w dwóch kierunkach (schemat 95).

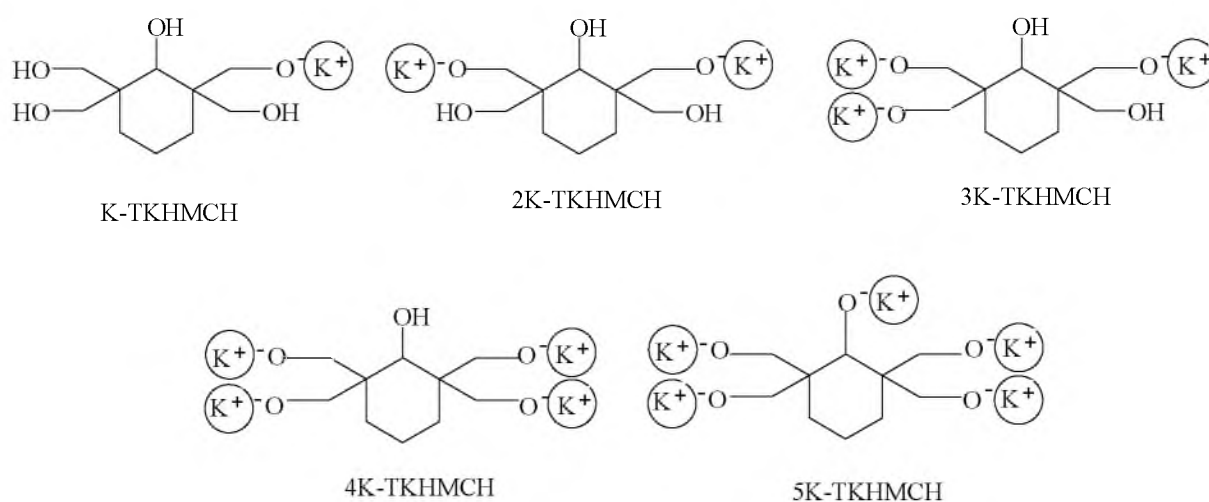


Schemat 95. Tworzenie się makrocząsteczek zawierających dwa aktywne centra wzrostu łańcucha i terminacja pod działaniem kwasu

6.2. Synteza gwiazdzistych polieteropentoli na drodze polimeryzacji tlenku propylenu

6.2.1. Otrzymanie soli potasowych 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanolu (TKHMCH) aktywowanych ligandem 18-korona-6 jako inicjatorów polimeryzacji

Do inicjowania polimeryzacji zastosowano pięć soli potasowych TKHMCH aktywowanych ligandem, których budowę przedstawiono na schemacie 96.



Schemat 96. Sole mono-, di-, tri-, tetra-, i pentapotasowe pentolu TKHMCH aktywowane ligandem 18C6

Wymienione sole otrzymano w reakcji pentolu z wodorkiem potasu, stosując odpowiednie proporcje molowe reagentów i monitorując objętość wydzielającego się w reakcji wodoru. Wszystkie sole były rozpuszczalne w tetrahydrofuranie, w którym prowadzono ich syntezy jak również polimeryzację. Maksymalne stężenie soli w roztworze było ograniczone rozpuszczalnością pentolu i wynosiło $0,04 \text{ mol/dm}^3$. Należy nadmienić, że soli tych nie udało się otrzymać bez dodatku eteru koronowego.

6.2.2. Określenie wpływu wolnych grup hydroksylowych w cząsteczkach inicjatorów na budowę chemiczną, masę molową i dyspersyjność polieteropentoli

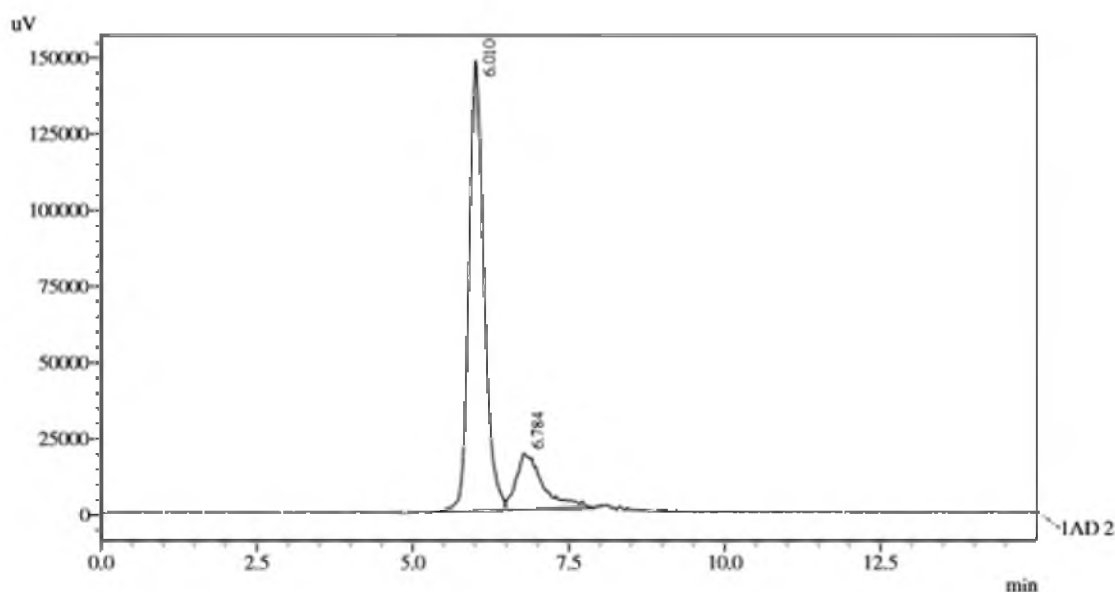
Polimeryzację tlenku propylenu inicjowaną poszczególnymi solami przeprowadzono przy trzech początkowych stężeniach monomeru $[PO]_0 = 2, 4$ lub 6 mol/dm^3 . Początkowe stężenie inicjatorów było we wszystkich polimeryzacjach jednakowe i równe $[I]_0 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$, chociaż stężenie grup alkoholowych zmieniało się w zakresie $[O(K^+)]_0 = 0,02-0,10 \text{ mol/dm}^3$ w zależności od rodzaju inicjatora. W tabeli 10 przedstawiono wartości mas molowych i dyspersyjności otrzymanych polimerów, które w większości przypadków składały się z dwóch frakcji.

Tabela 10. Polimeryzacja tlenku propylenu inicjowana solami potasowymi pentolu aktywowanymi ligandem 18C6; $[I]_0 = 0,02 \text{ mol/dm}^3$

Nr	Inicjator (I)	$[Monomer]_0$ (mol/dm^3)	Frakcje polimeru (%)	M_n (SEC)	M_w/M_n (SEC)
24	K-TKHMCH	2.0	-	2100	1.02
24'	K-TKHMCH	4.0	a(78)	8500	1.02
			b(22)	3000	1.10
24''	K-TKHMCH	6.0	a(74)	10200	1.02
			b(26)	4000	1.04
25	2K-TKHMCH	2.0	a(80)	4300	1.08
			b(20)	2000	1.10
25'	2K-TKHMCH	4.0	a(85)	11000	1.03
			b(15)	4400	1.06
25''	2K-TKHMCH	6.0	a(79)	12400	1.05
			b(21)	4600	1.14
26	3K-TKHMCH	2.0	a(77)	8000	1.11
			b(23)	2500	1.13
26'	3K-TKHMCH	4.0	a(83)	12000	1.03
			b(17)	4500	1.09
26''	3K-TKHMCH	6.0	a(76)	13200	1.04
			b(24)	5000	1.15
27	4K-TKHMCH	2.0	a(73)	7600	1.13

			b(27)	3600	1.15
27'	4K-TKHMCH	4.0	a(82)	11000	1.05
			b(18)	3500	1.11
27''	4K-TKHMCH	6.0	a(75)	10500	1.08
			b(25)	4300	1.16
28	5K-TKHMCH	2.0	a(74)	6500	1.14
			b(26)	3000	1.17
28'	5K-TKHMCH	4.0	a(78)	10000	1.11
			b(22)	3300	1.18
28''	5K-TKHMCH	6.0	a(81)	8500	1.09
			b(19)	4000	1.20

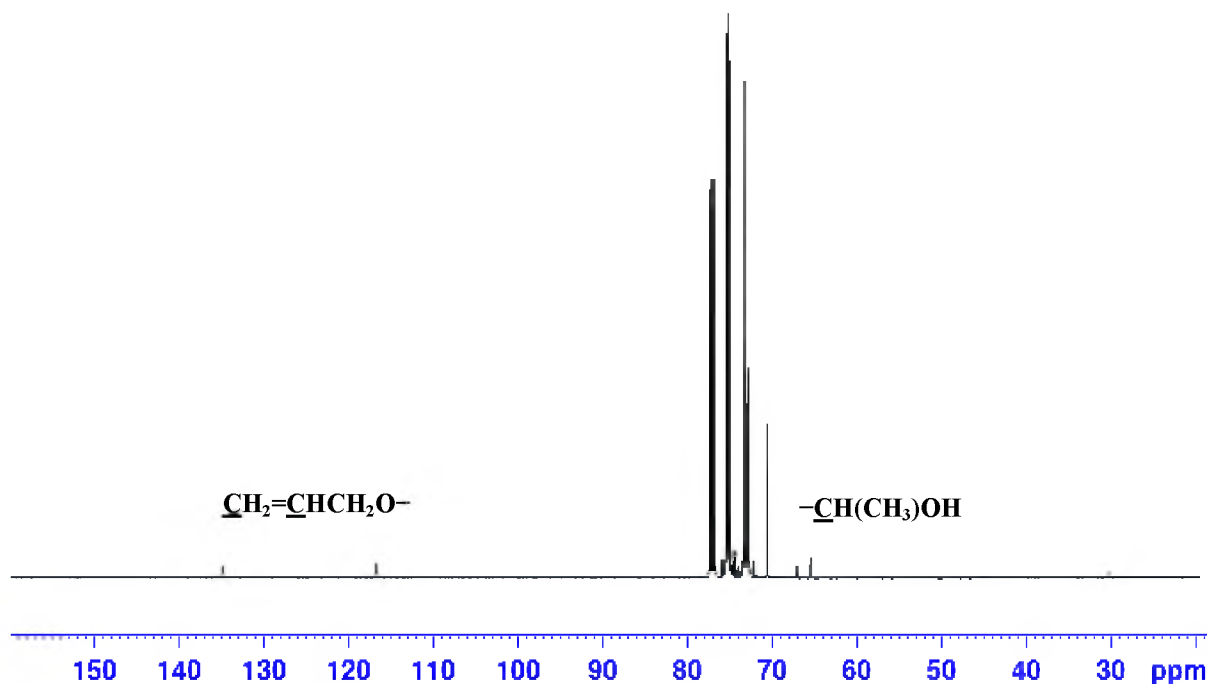
Na rysunku 17 przedstawiono przykładowo chromatogram SEC polimeru **24'**, który ma charakter bimodalny.



Rysunek 17. Chromatogram SEC poli(tlenku propylenu) otrzymanego wobec soli dipotasowej THMCH (**24'**)

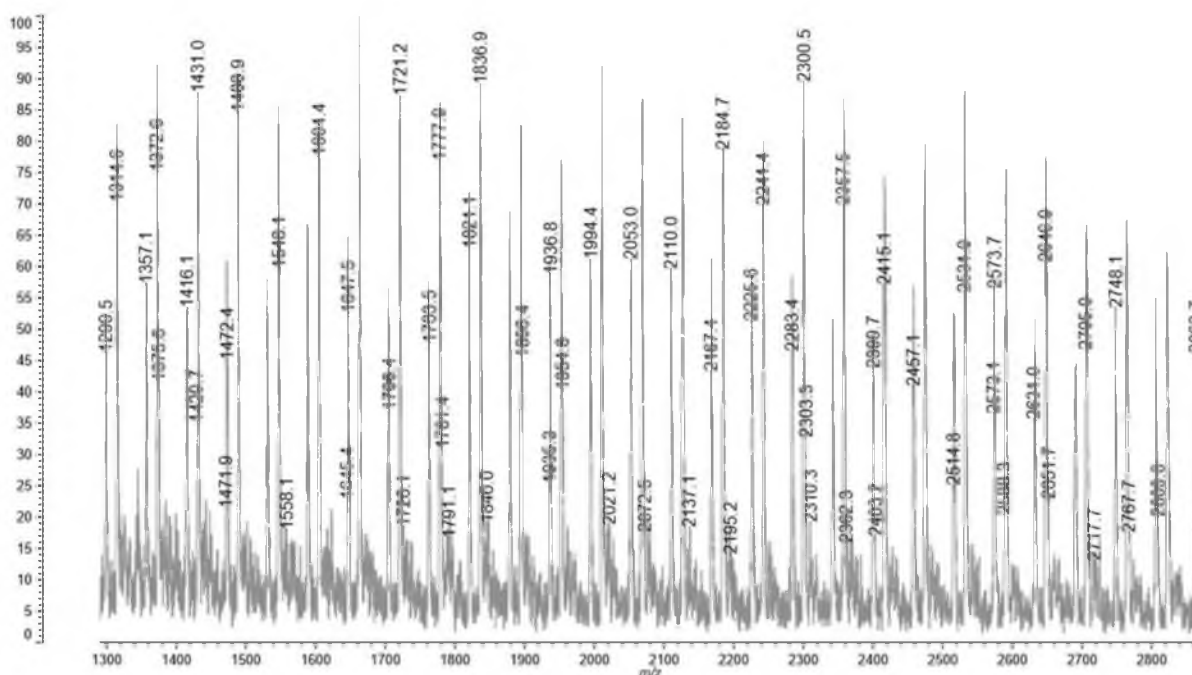
Analiza polimerów otrzymanych w obecności soli monopotasowej (**24**, **24'i** **24''**) przeprowadzona metodą ^{13}C NMR wykazała na widmie obecność sygnałów o dużej intensywności przy 65,45 i 67,11 oraz 67,18 ppm pochodzących od końcowego węgla metinowego połączonego z grupą hydroksylową ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$). Ponadto na widmach polimerów występują bardzo słabe sygnały początkowych grup alliloksy. Obserwowane

efekty pogłębiają się w polimerach **26** i **27**. Finalnie, w polimerze **28**, otrzymanym wobec soli pentapotasowej intensywności sygnałów węgla metinowego i grupy alliloksy są prawie jednakowe. Pojawiają się również słabe sygnały pochodzące od grupy *cis*-propenyloksy. Na rysunku 18 przedstawiono przykładowo widmo ^{13}C NMR poli(tlenku propylenu) zsyntezowanego w obecności soli tripotasowej TKHMCH (**26'**).



Rysunek 18. Widmo ^{13}C NMR poli(tlenku propylenu) otrzymanego wobec soli tripotasowej THMCH (**26'**)

Analiza polimerów MALDI-TOF wykazała, że główną frakcję (a) polimeru stanowią makrocząsteczki o budowie gwiazdziej z cyklicznym rdzeniem cykloheksanu pochodzącym od inicjatora i pięcioma ramionami zbudowanymi z merów tlenku propylenu, które zakończone są grupami hydroksylowymi. Drugą frakcję (b) tworzą makrocząsteczki o takiej samej budowie chemicznej lecz o niższej masie molowej. Rysunek 19 przedstawia widmo MALDI-TOF polimeru **26'**.

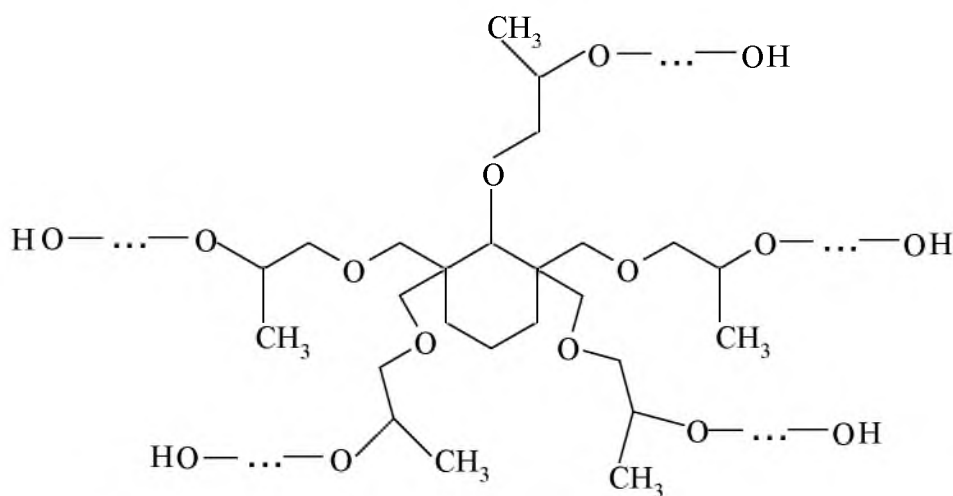


Rysunek 19. Fragment widma MALDI-TOF poli(tlenku propylenu) otrzymanego wobec soli tripotasowej TKHMCH (**26'**)

Widmo MALDI-TOF polimeru (**26'**) w zakresie m/z od 1000 do 7000 zawiera dwie serie sygnałów. Sygnały głównej serii, na przykład przy m/z 1488,9, 1836,9 i 2300,5 reprezentują cząsteczki zawierające centralną część pochodzącą od inicjatora jak również pięć ramion PPO z końcowymi grupami OH. Cząsteczki te zawierają 20, 26 i 34 merów tlenku propylenu, odpowiednio, i tworzą addukty z jednym jonem potasu i trzema jonami sodu ($M_{\text{calc}}=1490,0$, 1838,5 i 2303,1, odpowiednio). Druga seria sygnałów, na przykład przy m/z 1357,1, 1936,8 i 2399,7 reprezentują cząsteczki posiadające taką samą budowę i zawierające 18, 28 i 36 merów tlenku propylenu, odpowiednio. Tworzą one addukty z czterema jonami sodu ($M_{\text{calc}}=1357,7$, 1938,5 i 2403,2, odpowiednio).

Uzyskane wyniki wymagają komentarza. Przebieg polimeryzacji zależy od budowy inicjatora. W polimeryzacji inicjowanej K-TKHMCH przy najniższym $[\text{PO}]_0=2 \text{ mol/dm}^3$ tworzy się tylko jedna frakcja składająca się wyłącznie z makrocząsteczek gwiazdzystych. Ze względu na dużą ilość grup OH w stosunku do OK przeniesienie łańcucha na monomer praktycznie nie występuje. Grupy OK deprotonują głównie w grupy OH w sąsiednich makrocząsteczkach. Jest to reakcja bardzo szybka, która umożliwia równomierny wzrost wszystkich ramion w polimerze. Przy wyższych początkowych stężeniach monomeru, $[\text{PO}]_0=5$ i 10 mol/dm^3 pojawia się druga frakcja polimeru o takiej samej budowie chemicznej. Udział reakcji przeniesienia łańcucha w polimeryzacji zwiększa się wraz ze wzrostem liczby

grup OK w cząsteczkach kolejnych inicjatorów, to jest 3K-TKHMCH, 4K-TKHMCH i 5K-TKHMCH, co skutkuje wzrostem udziału makrocząsteczek o budowie liniowej z początkowymi grupami nienasyconymi. Warto zwrócić uwagę na wysokie masy molowe otrzymanych polimerów, a zwłaszcza frakcji głównej, zawierającej makrocząsteczki gwiaździste, które osiągają maksymalne wartości M_n w zakresie 12400 – 13200 przy jednocześnie bardzo małej dyspersyjności ($M_w/M_n=1,03-1,05$). Na drodze polimeryzacji anionowej nie udało się dotychczas otrzymać polimerów gwiaździstych tlenku propylenu o tak wysokich masach molowych. Schemat 97 przedstawia budowę otrzymanych polieteropentoli.

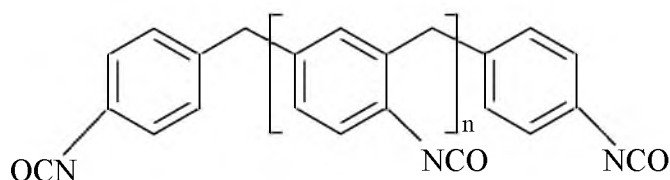


Schemat 97. Polieteropentol otrzymany w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej solą potasową 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanolu aktywowaną ligandem 18-korona-6

Tworzenie się dwóch frakcji polimeru o tej samej budowie chemicznej różniących się masami molowymi jest charakterystyczne dla badanych polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej monopotasową solą gliceryny i potasowymi solami TKHMCH. Generalnie, w literaturze jest akceptowany pogląd, że w procesach polimeryzacji bimodalność występuje wówczas, gdy w układzie występują dwa rodzaje aktywnych centrów wzrostu łańcucha a reakcje wymiany nie zachodzą zbyt szybko [196]. W efekcie propagacja zachodzi z różnymi szybkościami, co wpływa na masę molową polimerów. W badanych układach gwiaździste makrocząsteczki zawierają alkoholowe i hydroksylowe grupy końcowe, które w procesie wzrostu łańcucha oddziałują ze sobą i tworzą agregaty jonowe różniące się aktywnością. Efekt ten jest przypuszczalną przyczyną powstawania dwóch frakcji polimeru.

6.3. Synteza nowego usieciowanego poliuretanu na bazie wybranego polieterodiolu i polieteropentolu oraz charakterystyka ich właściwości

Do syntezy poliuretanu usieciowanego wybrano polieteropentol **26'** ze względu na jego wysoką masę cząsteczkową (12000) oraz fakt że do jego syntezy użyto sól tripotasową metanolu TKHMCH w której obecne dwie grupy OH ograniczały powstawianie podwójnych wiązań w polimerze, natomiast w celach porównawczych użyto także polieterodiol **22'**, gdyż jego masa cząsteczkowa odpowiadała masie cząsteczkowej jednego ramienia gwiaździstego polieteropentolu. Do syntezy zastosowano polimeryczny 4,4'- diizocyjanian difenylometanu (pMDI), którego budowę przedstawiono na schemacie 98.



Schemat 98. Wzór chemiczny pMDI

W efekcie syntez otrzymano sztywne poliuretany o charakterze porowatym, przy czym PUR_2 charakteryzował się większą twardością niż PUR_1, który był elastyczniejszy. Otrzymane poliuretany przedstawiono na rysunku 20.



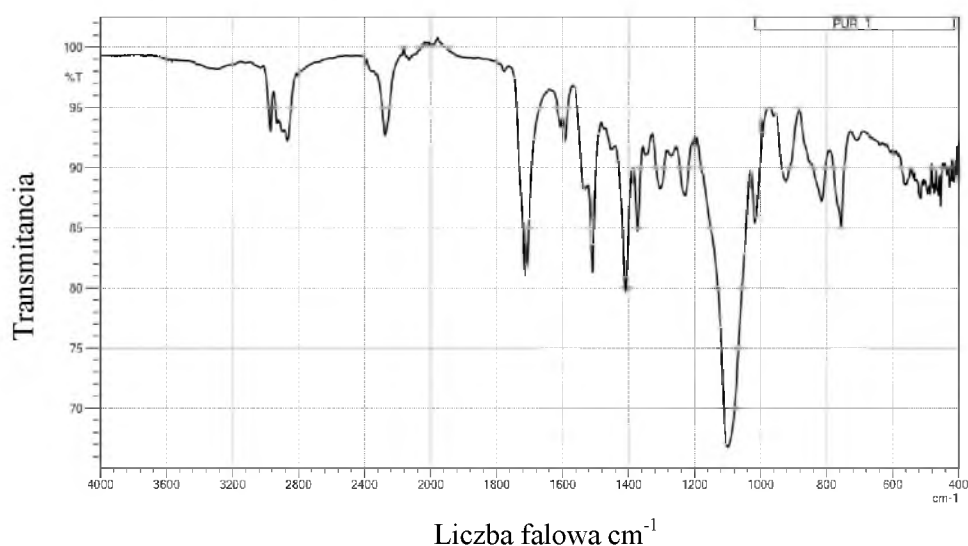
a) PUR_1

b) PUR_2

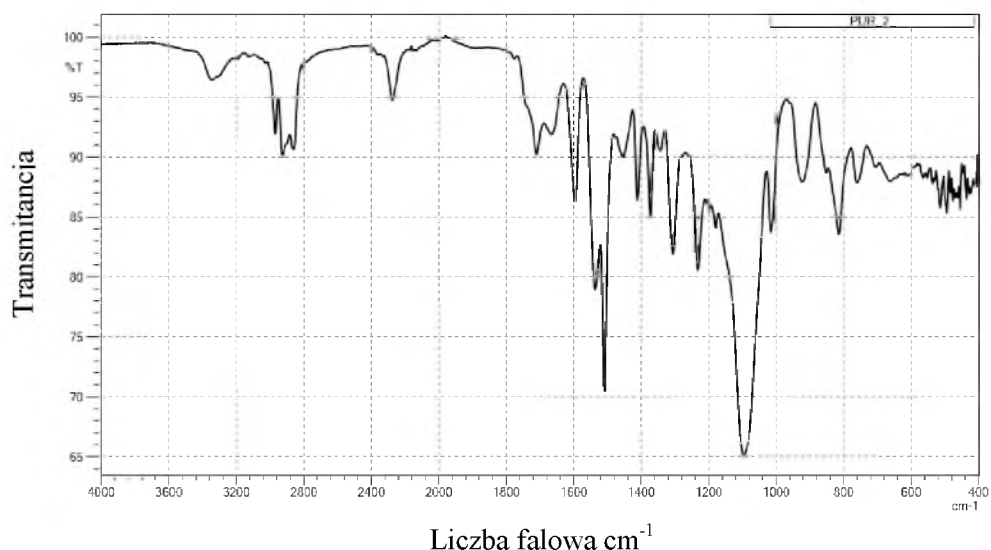
Rysunek 20. Otrzymane poliuretany a) z polieterodiolu (PUR_1); b) polieteropentolu (PUR_2)

Strukturę poliuretanów i jej zmiany w funkcji temperatury można badać z zastosowaniem różnych technik. W niniejszej pracy zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), skaningową kalorymetrię różnicową (DSC), oraz termogravimetrię (TGA).

Jednym z ważniejszych narzędzi używanych do opisu budowy chemicznej PUR i procesu separacji fazowej jest spektroskopia w podczerwieni (IR) [197]. Jakościowy opis budowy chemicznej usieciowanych PUR ułatwia zestawienie charakterystycznych pasm absorpcyjnych badanych materiałów (tabela 7). Widma FTIR uzyskane dla poliuretanów usieciowanych otrzymanych z polieterodiolu i polieteropentolu zostały przedstawione na rysunkach 21 i 22.



Rysunek 21. Widmo FTIR zarejestrowane dla otrzymanego poliuretanu PUR_1



Rysunek 22. Widmo FTIR zarejestrowane dla otrzymanego poliuretanu PUR_2

W tabeli 11 przedstawiono zestawienie ważniejszych charakterystycznych pasm absorpcyjnych [198] otrzymanych dla sztywnych pianek poliuretanowych PUR_1 i PUR_2.

Tabela 11. Zestawienie charakterystycznych pasm absorpcyjnych PUR_1 i PUR_2

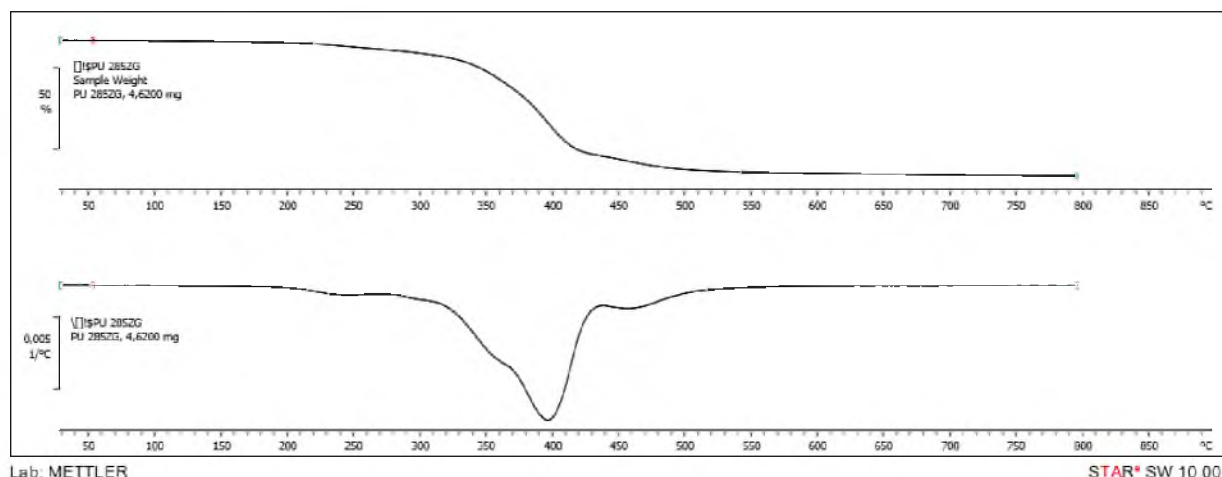
Ugrupowanie	Grupa	PUR 1	PUR 2
		Liczba falowa pasma (cm ⁻¹)	
Uretanowe	ν (N-H)	3340	3340
	ν (C=O)	1732	1739
Metylowe	ν_{sym} (C-H)	2855	2855
Metylowe	ν_{asym} (C-H)	2930	2930
Izocyjanianowe	ν (N=C=O)	2278	2278
Eterowe	ν (C-O-C)	1100	1100

Na widmach FTIR poliuretanów usieciowanych PUR_1 i PUR_2, widoczne są pasma absorpcji przy liczbie falowej 3340 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań N-H II- rzędowych grup amidowych należącemu do ugrupowania uretanowego. Szeroki zakres absorpcji wiązań NH (położony w zakresie 3550 do 3100 cm⁻¹) wskazuje na obecność w strukturze polimeru wiązań wodorowych. Pasma rozciągające wolnej grupy NH, nie biorącej udziału w wiązaniu wodorowym położone jest przy 3420 cm⁻¹. Pasma te nałożone jest na

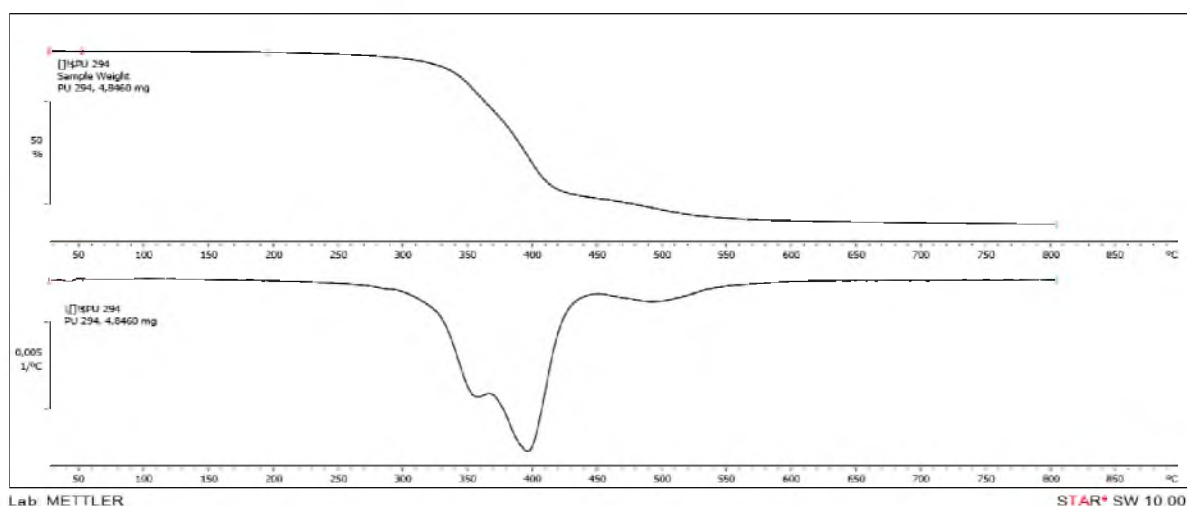
szeroki pik. W jego skład wchodzi także boczne pasmo położone około 3250 cm^{-1} . Pochodzi ono od drgań rozciągających wiązania wodorowego $\text{NH}\cdots\text{O}$ - próbki znajdującej się poniżej T_g segmentów miękkich i wskazuje na obecność struktury wielofazowej. W zakresie pasm absorpcji wiązania karbonylowego (pomiędzy 1780 i 1660 cm^{-1}), widoczne są pasma składowe. Pasma rozciągające grupy karbonylowej $\text{C}=\text{O}$ niezwiązanej wiązaniem wodorowym należącej do ugrupowania uretanowego położone są przy 1732 i 1739 cm^{-1} . Wiązania pomiędzy łańcuchami uretanowymi występujące w segmentach twardych ($\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$) występują w ich wewnętrznej części, podczas gdy segmenty twarde posiadające wolne, niezwiązane grupy $\text{C}=\text{O}$ wchodzi w skład mieszanej fazy miękkiej lub występują na granicy, w obszarze przejściowym (interfazy). Przy liczbie falowej ok. 2278 cm^{-1} widoczne jest pasmo absorpcji odpowiadające ugrupowaniu izocyjanianowemu. Dwa pasma znajdujące się przy ok. 2855 i 2930 cm^{-1} związane są z drganiami symetrycznymi i niesymetrycznymi wiązań C-H grup CH_2 . Kolejny pik występuje w okolicach liczby falowej 1100 cm^{-1} potwierdzające obecność wiązania eterowego C-O-C . Na widmie nie zaobserwowano pików odpowiadającego za obecność grup OH , co wskazuje na to, że wszystkie grupy hydroksylowe uległy przereagowaniu.

Dzięki zastosowaniu techniki FTIR potwierdzono występowanie charakterystycznych pasm związanych z budową poliuretanów oraz pozostałych charakterystycznych ugrupowań pochodzących od substratów wchodzących w skład zsyntezowanego PUR.

W celach aplikacyjnych badanego materiału istotna jest odporność termiczna PUR. Jedną z technik pozwalającą wstępnie ją ocenić jest analiza TGA. Rysunek 23 i 24 przedstawia krzywą TG i DTG analizowanych poliuretanów.



Rysunek 23. Krzywa TG i DTG poliuretanu usieciowanego otrzymanego PUR_1



Rysunek 24. Krzywa TG i DTG poliuretanu usieciowanego otrzymanego PUR_2

Z literatury wiadomo było, że termiczna degradacja poliuretanów może zachodzić dwu- lub trój etapowo [199,200]. Pierwszy etap to rozkład segmentów sztywnych poprzez rozpad wiązań uretanowych w polimerze, czego rezultatem jest tworzenie się izocyjanianu, alkoholu, I- i II-rzędowych amin, olefin oraz ditlenku węgla. Szybkość pierwszego etapu degradacji obniża się wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich. Etapy drugi i trzeci odpowiadają termicznej dekompozycji segmentów giętkich, która jest wolniejsza i zależy od ich struktury chemicznej. Trzeci etap może polegać na tym, że stała pozostałość i zawarte w niej związki ulegają utlenianiu [201].

Badania TGA wykazały, że analizowane poliuretany charakteryzują się dwuetapową degradacją termiczną. Wyznaczono temperaturę 5% ubytku masy uznawaną za początek degradacji dla PUR_1 w temperaturze ok. 255°C i ok. 310°C dla PUR_2 (tabela 12). Masy

próbki nie uległy zmianie, do temp. 225°C dla PUR_1 i aż do temp. 240 °C dla PUR_2. 50-procentowy ubytek masy zarejestrowano w temperaturze ok. 390 °C (PUR_1) i 392 °C (PUR_2), natomiast po zakończeniu analizy stała pozostałość wynosiła 9% i 13% (odpowiednio dla PUR_1 i PUR_2) (rysunek 23 i 24). Maksymalną szybkość ubytku masy zanotowano w temperaturze ok. 390°C dla obu próbek. Niewiele większą odpornością termiczną wykazał się PUR_2 ze względu na wyższą zawartość segmentów sztywnych.

Tabela 12. Charakterystyka rozkładu termicznego usieciowanych PUR

	Ubytek masy 5%	Ubytek masy 10%	Ubytek masy 50 %
	Temperatura [°C]		
PUR_1	255	318	390
PUR_2	310	338	392

W celu określenia stabilności termicznej badanego PUR [202] wyznaczono ekstrapolowane wartości temperatury początku degradacji (T_{onset}), które są porównywalne do poliuretanów otrzymanych w syntezie glikolu polietylenowego z MDI przez zespół Liang-Siong'a [203] oraz wartości temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy (T_{DTGmaks}) oraz ilości stałej pozostałości (tabela 13).

Tabela 13. Charakterystyka rozkładu termicznego poliuretanu usieciowanego

	T_{onset} [°C]	T_{DTGmaks} [°C]	Stała pozostałość [%]
PUR_1	339	399	9
PUR_2	340	400	13

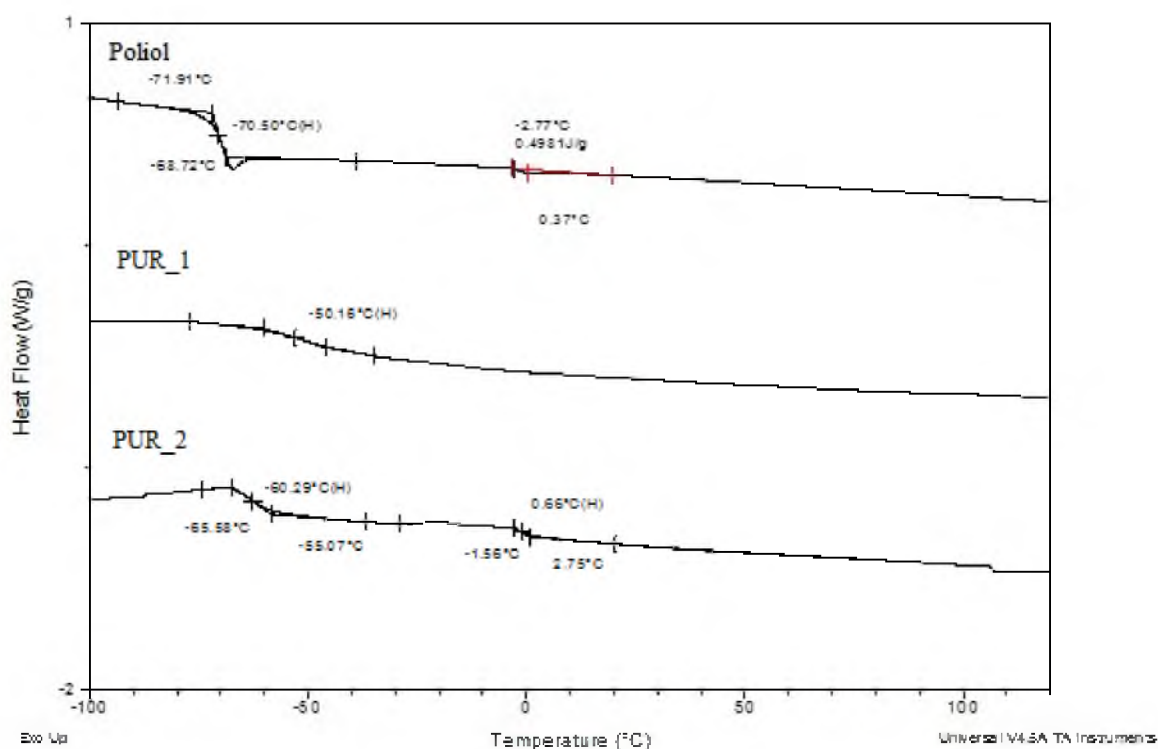
T_{onset} — temperatura początku procesu degradacji termicznej,

T_{DTGmaks} — temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy,

Pierwszy etap rozkładu termicznego badanego PUR mieści się w przedziale temperatury 350—360 °C i jest związany z pękaniem wiązań uretanowych w segmentach sztywnych łańcuchów poliuretanu. W trakcie drugiego etapu degradacji, rozpoczynającego się ok. temp. 400 °C, dochodzi do rozpadu łańcuchów oligodiolowych i oligopentolowych. Znaczna ilość stałej pozostałości po degradacji (9% i 13%) może być korzystna z punktu

widzenia ograniczenia palności otrzymanego PUR, ponieważ zwykle łączy się to z mniejszą ilością wydzielanych podczas rozkładu gazowych produktów degradacji, które gwałtownie spalają się powodując rozprzestrzenianie się ognia [204, 205].

Kolejną techniką służącą do analizy poliuretanów jest różnicowa kalorymetria skaningowa DSC. Z jej pomocą, dzięki wyznaczeniu temperatury i efektów związanych z przemianami fizycznymi w tych materiałach [206-209], możliwy jest opis struktury PUR. Na rysunku 25 przedstawiono termogramy otrzymanych poliuretanów oraz dla porównania polieterodiolu stosowanego do syntezy poliuretanów.



Rysunek 25. Termogram PUR_1 i PUR_2

Tabela 14 przedstawia temperatury zeszklenia T_g analizowanych próbek.

Tabela 14. Temperatury zeszklenia T_g analizowanych próbek

	T_g [°C]
Poliol	-70,50
PUR_1	-50,16
PUR_2	-60,29

T_g — temperatura zeszklenia

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że T_g otrzymanych poliuretanów jest wyższa w obu przypadkach w porównaniu do wyjściowego poliolu (-70,50°C), co jest związane z obniżoną ruchliwością łańcuchów tego polimeru. Wzrost temperatury zeszklenia w PUR_1 spowodowany jest ograniczeniem ruchliwości segmentów giętkich, co wskazuje na wyższe usieciowanie tego poliuretanu w porównaniu do PUR_2. W PUR_2 łańcuchy badanej próbki mają większą swobodę dlatego poliuretan jest bardziej elastyczny. Obecność pierścieni aromatycznych w strukturze izocyjanianów wpływa na usztywnienie pianek zwiększając ich stabilność termiczną. Otrzymane sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną w porównaniu z odpornością elastomerów poliuretanowych [210] i z odpornością klasycznych sztywnych pianek poliuretanowych [106] oraz z innymi opisanymi w literaturze sztywnymi piankami otrzymywanymi przy użyciu oligoeterotrioli [211] lub polieterodioli [212].

7. Wnioski

- W polieterach otrzymanych w wyniku polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej solami potasowymi alkoholi monowodorotlenowych poziom i rodzaj nienasycenia reprezentowanego przez grupy początkowe z podwójnym wiązaniem zależy od rodzaju użytego inicjatora, co nie zostało dotychczas opisane w literaturze; różnice w nienasyceniu w/w polimerów związane są z różnicami pomiędzy zasadowością i nukleofilowością inicjatorów i centrum wzrostu łańcucha.
- Wraz ze wzrostem początkowego stężenia monomeru w mieszaninie reakcyjnej obserwuje się zwiększenie udziału makrocząsteczek z podwójnym wiązaniem.
- Nienasycenie zwiększa się wyraźnie w polimeryzacjach prowadzonych w obecności ligandów makrocyclicznych, czego dotąd nie obserwowano w anionowej polimeryzacji tlenku propylenu.
- W polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej *tert*-butanolanem potasu w obecności eteru 18C6 lub/i *tert*-butanolu nienasycenie oraz masy cząsteczkowe i dyspersyjność polimerów zależą od stosunku reagentów.
- Inicjowanie polimeryzacji tlenku propylenu w obecności alkoholanów zachodzi nie tylko w wyniku otwarcia pierścienia oksiranowego, ale także przez deprotonację grupy metylowej w cząsteczce monomeru.
- Nieoczekiwanie, w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej izopropanolanem potasu pierścień oksiranowy w cząsteczce tlenku propylenu ulega otwarciu nie tylko w pozycji β , ale także w pozycji α .
- Obecność grup OH pochodzącej od inicjatora w polimeryzacji inicjowanej monopotasową solą glikolu dipropylenowego oraz monopotasową solą gliceryny skutecznie ogranicza powstawanie grup początkowych z podwójnym wiązaniem; niska dyspersyjność w/w polimerów spowodowana jest szybką wymianą kationu.
- W niniejszej pracy po raz pierwszy użyto do inicjowania polimeryzacji tlenku propylenu sole potasowe 2,2,6,6-tetrakis(hydroksymetylo)cykloheksanolu (TKHMCH) otrzymując polieteropentole o budowie gwiazdzistej.
- W polimeryzacji inicjowanej K-TKHMCH przy $[PO]_0=2 \text{ mol/dm}^3$ tworzy się tylko jedna frakcja składająca się wyłącznie z makrocząsteczek gwiazdzistych, natomiast przy wyższych początkowych stężeniach monomeru, $[PO]_0=4$ i 6 mol/dm^3 pojawia się druga frakcja polimeru o takiej samej budowie chemicznej.

- Udział reakcji przeniesienia łańcucha w polimeryzacji tlenku propylenu inicjowanej TKHMCH zwiększa się wraz ze wzrostem liczby grup OK w cząsteczkach kolejnych inicjatorów, to jest 3K-TKHMCH, 4K-TKHMCH i 5K-TKHMCH, co skutkuje wzrostem udziału makrocząsteczek o budowie liniowej z początkowymi grupami nienasyconymi.
- Masy molowe otrzymanych polimerów w obecności TKHMCH, a zwłaszcza frakcji głównej, zawierającej makrocząsteczki gwiazdziste, są wysokie i osiągają maksymalne wartości M_n w zakresie 12400 – 13200 przy jednocześnie bardzo małej dyspersyjności ($M_w/M_n=1,03-1,05$), co jest korzystne w syntezie poliuretanów.
- Polieteropentole otrzymane w niniejszej pracy okazały się interesującym komponentem do otrzymywania nowych usieciowanych poliuretanów, które charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną porównywalną z odpornością na wysokie temperatury dotychczas otrzymywanych poliuretanów.

8. Literatura

Literatura

- [1] A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska, *Materiały poliuretanowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2014
- [2] Patent niemiecki, 1937, 728 981
- [3] O. Bayer, *Angewandte Chemie*, 1947, A59, 257
- [4] A. Wurtz, *C. R. Hebd. Seances Acad. SCI*, 1848, 27, 241
- [5] L. White, *Urethane Technology International*, 2009, 27(5), 22
- [6] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton, USA 2013
- [7] A. Prociak, S. Michałowski, *Porowate kompozyty poliuretanowe z udziałem surowców odnawialnych* w Pracy zbiorowej pod redakcją S. Kuziela i H. Rydarowskiego *Biokompozyty z Surowców Odnawialnych*, Collegium Columbinum, 2012
- [8] S. Yang, O. Kwon, D. Kim, J. Park, *Fibers and Polymers*, 2007, 8, 257
- [9] A. Prociak, *Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2008
- [10] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2005
- [11] S. Das, D. Mahendra, G.L. Wilkes, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, 299
- [12] A. Austin, *Global Overview of the PU Industry: Prospects & Possibilities*, UTECH 2006 Conference, 28-30.03.2006, Maastricht, Netherlands
- [13] <http://marketsandmarkets.com>, *Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI), Toulene Diisocyaanate (TDI) and Polyurethane Market*, (2011-2016), 2011
- [14] G. Gee, W. Higginson, K.J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1961, 4298
- [15] D.M. Simons, J.J. Verbanc, *J Polym. Sci.*, 1960, 54, 303
- [16] A. Sato, T. Hirano, M. Suga, M. Tsuruta, *Polym. J.*, 1977, 9, 209
- [17] B. Eruzalimskii, *Ionnaja polimerizacija poljarnych monomerow*, Izdatelstwo Nauka, Leningrad, 1970
- [18] L. E. St. Pierre, *Polymers from 1, 2-Epoxydes: I. Chemistry*, w: *Polyethers*, N. G. Gaylord, Interscience Publishers, New York, 1963
- [19] Z. Jedliński, J. Kasperczyk, A. Dworak, B. Matuszewska, *Macromol. Chem.*, 1982, 183, 587
- [20] A. Sato, T. Hirano, M. Suga, M. Tsuruta, *Polym. J.*, 1977, 9, 209
- [21] L. E. St. Pierre, C. C. Price, *J Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 3432
- [22] E. C. Steiner, R. R. Pelletier, L. O. Trucks, *J.Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 4678
- [23] J. Pluciński, H. Matyschok, R. Janik, H. Prystasz, *Angew. Makromol. Chem.* 1981, 97, 35

- [24] A. Stolarzewicz, *Metody syntezy polimerów i ich charakterystyka*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2005
- [25] G. Gee, W. C. Higginson, K. Taylor, M. W. Thenholme, *J. Chem. Soc.*, 1961, 4298
- [26] G. Gee, W. C. Higginson, G. T. Merall, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1345
- [27] N. N. Lebedev, J. Baranov, *Vysokomol. Soed.*, 1966, 8, 198
- [28] G. Gee, W. C. Higginson, P. E. Levesley, K. J. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1338
- [29] Y. Ishii, S. Sakai, *1, 2-Epoxydes, w: Ring-Opening Polymerization*, K. J. Ivin, T. Saegusa
- [30] S. Inoue, T. Aida, *Cyclic Ethers, w: Ring-Opening Polymerization*, K. J. Ivin, T. Saegusa (Eds.), Vol. I, Elsevier Applied, Science Publishers, 1984
- [31] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, N. R. McFarlane, *Polymer*, 1969, 10, 653
- [32] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Z. Grobelny, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, 196, 1295
- [33] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Chem. Stos.*, 1986, 30, 221
- [34] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Makromol. Chem.*, 1992, 193, 531
- [35] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2656
- [36] M. Szwarc, *Nature (London)*, 1956, 178, 1168
- [37] Z. Jedliński, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 6094
- [38] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Sokół, J. Grobelny, H. Janeczek, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 5193
- [39] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, G. N. Arkhipovich, K. S. Kazanskii, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 1989, 10, 131
- [40] H. Janeczek, Z. Jedliński, *Pol. J. Appl. Chem.*, 1997, 46, 377
- [41] Z. Jedliński, *Macromol. Symp.*, 1998, 134, 51
- [42] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 8990
- [43] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, D. Neugebauer, *Macromol. Symp.*, 2002, 184, 325
- [44] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker, *J. Org. Chem.*, 1990, 64, 8990
- [45] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, B. Morejko-Buż, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 1065
- [46] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, *Eur. Polym. J.*, 2004, 40, 409
- [47] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, T. Bieg, *J. Organomet. Chem.*, 2003, 672, 43
- [48] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Macromol. Chem.*, 1992, 193, 531
- [49] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, M. Kowalczyk, *J. Organomet. Chem.*, 1999, 590, 153
- [50] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Maercker, W. Demuth, *J. Organomet. Chem.*, 1999, 590, 153
- [51] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, A. Maercker, T. Bieg, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 660, 6

- [52] A. Stolarzewicz, B. Morejko, Z. Grobelny, B. Trzebicka, W. Sulkowski, *React. Funct. Polym.*, 2007, 67, 120
- [53] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, 175
- [54] A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, Z. Grobelny, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, 196, 1301
- [55] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, *Chem. Rev.*, 1985, 85, 271
- [56] S. Penczek, P. Kubisa, *Cationic Ring-Opening Polymerization*, Hanser Publisher, Munich, 1993
- [57] S. Penczek, H. Sekiguchi, P. Kupisa, *Activated Monomer Polymerization of Cyclic Monomers*, w: K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl, *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 1997
- [58] K. Brzezińska, R. Szymański, P. Kupisa, S. Penczek, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 1986, 7, 1
- [59] J. Furukawa, T. Saegusa, *Polymerization of Aldehydes and Oxides*, Interscience Publishers, New York, 1963
- [60] I. Penczek, S. Penczek, *Makromol. Chem.*, 1963, 67, 203
- [61] P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss, *Adv. Polym. Sci.*, 1967, 4, 528
- [62] S. Penczek, *Wiad. Chem.*, 1962, 16, 643, 717; 1963, 17, 29
- [63] N. G. Gaylord (Ed.), *Polyethers: Polyalkylene Oxides and Other Polyethers*, w: *High Polymers*, Interscience Publishers, New York, 1963
- [64] B. A. Rozenberg, E. B. Ludwig, *Uspiechi w oblasti polimerizacji geterociklov*, Izd. Khimija, Moskwa, 1966
- [65] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953
- [66] S. Boileau, *Comprehensive Polymer Sci.*, Vol. 3, G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1989
- [67] D. Holter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polym.*, 1997, 48, 30
- [68] S. Peleshanko, J. Jeong, V.V. Shevchenko, K.L. Genson, Y. Pikus, S. Petrash, V.B. Tsukruk, *Macromolecules*, 2004, 37, 7497
- [69] J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008
- [70] E.W. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, 1978, 155, 153
- [71] R. Tokar, P. Kupisa, S. Penczek, *Macromolecules*, 27 (1994) 320
- [72] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, 1999, 32, 4240
- [73] A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, 233
- [74] H. F. Chow, T. K. K. Mong, M. F. Nongrum, C.W. Wan, *Tetrahedron*, 1998, 54, 8543
- [75] I. Cuadrado, M. Moran, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 395, 193
- [76] A. Sunder, J. Heinemann, H. Frey, *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 2499
- [77] A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules*, 2000, 33, 309

- [78] A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 235
- [79] P. Knischka, P. Lutz, A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules*, 2000, 33, 315
- [80] A. T. Royappa, N. Dalal, M. W. Giesse, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82, 2290
- [81] A. T. Royappa, M. L. Vogt, V. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 91, 1344
- [82] A. T. Royappa, *J. Chem. Educ.*, 2002, 79, 81
- [83] Y. Gnanou, P. J. Lutz, P. Rempp, *Makromol. Chem.*, 1998, 189, 2885
- [84] K. Naraghi, Y. Ederie, D. Haristoy, P. Lutz, *Polym. Prep.*, 1997, 38, 599
- [85] J. L. Six, Y. Gnanou, *Macromol. Symp.*, 1995, 95, 137
- [86] A. Dworak, A. Kowalczyk-Bleja, B. Trzebicka, W. Walach, *Polym. Bull.*, 2002, 49, 9
- [87] G. Łapienis, S. Penczek, *Macromolecules*, 2000, 33, 6630
- [88] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, W. Pisarski, M. Lanzendörfer, A. Müller, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2004, 18, 716
- [89] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, W. Pisarski, *React. Funct. Polym.*, 2005, 65, 259
- [90] B. Morejko, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, B. Piekarnik, T. Niedziela, B. Trzebicka, *React. Funct. Polym.*, 2007, 67, 669
- [91] A. Stolarzewicz, B. Morejko, Z. Grobelny, B. Trzebicka, W. W. Sulkowski, *React. Funct. Polym.*, 2007, 67, 120
- [92] S. Penczek, T. Biela, G. Łapienis, *Polimery*, 2002, 47, 600
- [93] E. W. Merrill, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, 1993, 5, 1
- [94] S. Liu, Y. Qin, X. Chen, X. Wang, F. Wang, *Polym. Chem.*, 2014, 5, 6171-6179
- [95] H. Sugimoto, H. Goto, S. Honda, R. Yamada, Y. Manabe, S. Handa, *Polym. Chem.*, 2016, DOI: 10.1039/C6PY00558F
- [96] M. Podrez-Radziszewska, W. Gluszewski, *Współcz. Onkol.*, 2005, 8, 365
- [97] M. Podrez-Radziszewska, M. Lachowicz, K. Haimann, W. Dudziński, *Inżynieria Materiałowa*, 2006, 3, 651
- [98] B. Świerż-Motysia, *Polimery*, 2003, 6, 434
- [99] C. T. Ratnam, K. Zaman, *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 61, 47
- [100] W. Gluszewski, Z. P. Zagórski, *Współcz. Onkol.*, 2003, 10, 787
- [101] J. V. Crivello, *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63, 21
- [102] W. Przygodzki, *Teoria chemicznego żelowania w układach polimerowych*, *Polimery*, 1994, 39, 1
- [103] Y. Osada, S. B. Ross-Murphy, R. A. Siegel, *Polymer Gels and Networks*, Elsevier, New York, 1995
- [104] A. Hilner, *Gelation of Polymer Solutions* w *Polymer Handbook* (red. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke) wyd. 4, Wiley, New York, 1999, cz. VII, 765
- [105] Y. Osada, A. R. Khokhlov, *Polymer Gels and Networks*, Dekker, New York, 2002

- [106] Z. Wirpsza, Poliuretany. *Chemia, technologia, zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1991
- [107] D. Randall, S. Lee (eds), *The polyurethanes book*, J. Willey & Sons Ltd, New York, 2002
- [108] W.R. Wearner, *Pat. Franc.* 2 553 083, 1985
- [109] *Europ. Plast. News.*, 1986, 6, 13
- [110] G. Wods (Ed.), *The ICI Polyurethanes Book, Second Edition*, John Wiley & Sons, Chicester, UK 1990
- [111] E. J. Goethals (Ed.), *Telechelic Polymers, Synthesis and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL USA 1989
- [112] J. H. Saunders and K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part I Chemistry*, Interscience Publishers, New York, USA 1962
- [113] J. H. Saunders, and K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II Technology*, Interscience Publishers, New York, USA 1964
- [114] K. C. Frisch, J. H. Saunders, (Eds.), *Plactic Foams*, Marcel Dekker, New York, USA 1972
- [115] G. Oertel (Ed.), *Polyurethanes Handbook*, Hanser Verlag, München, Germany 1985
- [116] D. Dieterich, *Preparation Methods for Polyurethanes w Polyurethane Handbook*, ed. G. Oertel, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, 1985
- [117] Patent Polski 148 671, 1990
- [118] J. Ryszkowska, *Rola budowy chemicznej i warunków procesu wytwarzania w kształtowaniu morfologii oraz właściwości materiałów poliuretanowych*, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, Inżynieria Materiałowa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011
- [119] N. M. K. Lambda, K. A. Woodhouse, S. L. Cooper, *Polyurethanes in Biomedical Applications*, CRC Press, New York, USA, 1998
- [120] J. Culin, M. Sndreis, I. Smit, Z. Veksli, A. Anzlovar, M. Zigon, *Eur. Polym. J.*, 2004, 40, 8, 1857
- [121] D.B. Klinedinst, I. Yilgör, E. Yilgör, M. Zhang, G.L. Wilkes, *Polymer*, 2012, 53, 5358
- [122] E. Cipriani, M. Zanetti, V. Brunella, L. Costa, P. Bracco, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, 97, 1794
- [123] S. Turri, R. Valsecchi, M. Levi, M. Cristini, A. Sanguineti, *Eur. Polym. J.*, 2008, 44, 2951
- [124] A. E. Johnson, P. D. Coates, M. W. R. Brown, *Reactive Processing of Polymers*, Rapra Review Reports, No. 73, vol. 7, No. 1, Rapra Technology, Shrewsbury, UK, 1994
- [125] J. A. Brydson, *Thermoplastic Elastomers: Properties and Applications*, Rapra Review Report No. 81, vol. 7, No. 9, Rapra Technology, Shrewsbury, UK, 1995
- [126] B. G. Bill, *Chemtech*, 1973,3, 10, 613
- [127] F. E. Bailey, Jr., V. Koleske, *Alkylene Oxides and Their Polymers*, Surfacant Science Series, Vol. 35, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1991

- [128] K. Schauerte, M. Dahm, W. Diller, K. Uhlig, w: *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*, G. Oertel (Ed.), Hanser Verlag, New York, USA 1985
- [129] Y. C. Jen, *Polyols from Ethylene Oxide and Propylene Oxide*, Process Economics No. 45, Stanford Research Institute, Menlo Park, CA, USA, 1982
- [130] H. R. Friedly w: *Reaction Polymers*, W. F. Gum, W. Riese, H. Ulrich (Eds.), Hanser Publishers, New York, USA, 1992
- [131] N. Clinton, P. Matlok w: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edition, Vol. 6, R. Kirk, D. F. Othmer (Eds.), Wiley, Interscience Publishers, New York, USA, 1986
- [132] *Flexible Polyurethane Foams*, 2nd edition, R. Herrington, K. Hock (Eds.), Dow Chemical Company, Midland, MI, 1997
- [133] K. Schauerte, M. Dahm, D. Ditler, K. Uhlig, w: *Polyurethane Handbook*, G. Oertel (Ed.), Hanser, New York, USA, 1985
- [134] H. Becker, G. Wagner, A. Stolarzewicz, *Acta Polymerica*, 1982, 33, 34
- [135] H. Becker, G. Wagner, *Acta Polymerica*, 1984, 35, 28
- [136] J. F. Ding, F. Heatley, C. Price, C. Booth, *Eur. Polym. J.*, 1991, 27, 895
- [137] G. J. Dege, R. I. Harris, J. S. McKenzie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 13
- [138] H. M. J. Brons, H. De Vos, inventors, Shell Oil Company, assignee; US 6, 504, 062, 2003
- [139] F. Dudenhoffer, *Polyurethane Magazine International*, 2006, 1, 34
- [140] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Willey-VCH, New York, 2005
- [141] G. W. Woods, *Flexible Polyurethanes Foams, Chemistry and Technology*, Applied Science Publishers, Englewood, NJ, USA 1982
- [142] H. Ulrich in *Encyklopedia of Polymer Science and Engineering*, J. I. Kroschowitz (Ed.), John Wiley & Sons Inc., NewYork, USA 1987
- [143] H. Ulrich in *Kirk-Othmer Encyklopedia of Chemical Technology*, J. I. Kroschowitz (Ed.) Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, USA 1997
- [144] S. G. Entelis, V. V. Evreinov, A. I. Kuzaiev, *Reactive Oligomers*, Brill Publishers, Moscow, Russia 1988
- [145] F. Heatley, J. F. Ding, G. E. Yu, C. Booth, T. G. Blease, *Makromolekulare Chemie, Rapid Commun.*, 1993, 14, 12, 819
- [146] G. E. Yu, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease, *J. Polym. Sci: Polymer Chemistry*, 1994, 32, 6, 1131
- [147] G. E. Yu, A. J. Masters, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease, *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 195, 5, 1517
- [148] G. E. Yu, F. Heatley, C. Booth, T. G. Blease, *Eur. Pol. J.*, 1995, 31, 589

- [149] Patent europejski EP 0 762 555A2, 1996
- [150] Patent europejski EP 0 950 679A2, 1999
- [151] Patent USA 3 278 457, 1966
- [152] E. Santacesaria, M. Di Serio, L. Lisi, D. Gelosa, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1990, 29, 5, 719
- [153] M. Di Serio, G. Vairo, P. Iengo, F. Felippone, E. Santacesaria, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, 35, 11, 3848
- [154] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Garaffa, G. Addino, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1992, 31, 11, 2413
- [155] A. C. Houston, E. J. Campbell, inventors, Shell Research, Ltd., assignee; GB 870, 457, 1961
- [156] W. D. Beauchamp, R. E. Both, E. R. Degginer, inventors, Allied Chemical Corporation, assignee; 1962, US 3, 016, 404
- [157] T. John, Jr., J. D. T. Hutcison, inventors, BASF Wyandotte Corporation, assignee; 1974, US3, 833, 669
- [158] J. A. Muzzio, inventor; BASF Wyandotte Corporation, assignee; 1977, US 4, 029, 879
- [159] F. Stoenescu, M. Ionescu, V. Dumitriu, I. Michalache, inventors; *Centrul De Cercetari Pentru Materiale Plastice*, assignee; 1981, RO 75, 773
- [160] J. G. Perry, W. A. Spelyng, inventors; BASF Corporation, assignee; 1990, EP 376, 157A3
- [161] J. A. Muzzio, inventor; BASF Wyandotte Corporation, assignee; US 4, 137, 398, 1979
- [162] J. E. Tyre, F. G. Willeboordse, inventors; Union Carbide Corporation, assignee; US 3, 388, 169, 1968
- [163] H. Hetzel, P. Gupta, R. Nast, H. Echterhof, U. Brocker, inventors; Bayer AG assignee; US 4, 482, 750, 1984
- [164] S. M. Andrew, w: *60 Years of Polyurethanes*, J. E. Kreston, E.W. Eldred (Eds.), Technomic Publishing, Lancaster, PA, USA 1990
- [165] L. B. Barry, M. I. Richardson, w: *Proceedings of 33rd SPI Annual Technical/Marketing Conference*, Orlando, FL, USA 1990
- [166] J. Milgram, inventor; *The General Tire & Rubber*, assignee; US 3, 278, 457, 1966
- [167] R. J. Herold, R. A. Livigni, *Polymer Prep.*, 1972, 13, 1, 545
- [168] R. J. Herold, R. A. Livigni, w: *Polymerization Kinetics and Technology*, N. A. J. Platzer (Ed.), *Advances in Chemistry Series No. 128*, ACS, Washington, DC, USA 1973
- [169] R. J. Herold, *Macromol. Synth.*, 1974, 5, 9
- [170] R. A. Livigni, R. J. Herold, O. C. Elmer, S. L. Aggarwal w: *Polyethers*, E. J. Vanderberg (Ed.), American Chemical Symposium No. 6, ACS, Washington, DC, USA 1975
- [171] J. Kuyper, G. Boxhoorn, *J. Catal.*, 1987, 105, 1, 163

- [172] D. F. Mullica, W. O. Milligan, G. W. Beall, W. I. Reeves, *Acta Cryst.*, B34, 12 (1978) 12, 3558
- [173] T. Hiromitsu, O. Shigeyuki, I. Masaki, Y. Shigeaki, inventors; *Asahi Glass Co., Ltd.*, assignee; JP 3115430A2, 1991
- [174] C. Smith, J.W. Reisch, J. M. O'Connor, *J. Elast. Plast.*, 1992,24, 4, 306
- [175] B. Le-Khac, H. R. Hinney, P. T. Bowman, inventors, *Arco Chemical Technology*, assignee; US 5, 627, 122, 1997
- [176] J. Hoffmann, P. Ooms, P. Gupta, M. Schneider, W. Schäfer, inventors, *Bayer AG*, assignee; WO 99/33562A2, 1991
- [177] J. A. Pazos, T. T. Shih, inventors; *Arco Chemical Technology*, assignee; US 5, 589, 012, 1997
- [178] J. Schuchardt, S. Harper, w: *Proceedings of the 32nd Annual Polyurethane Technical Marketing Conference*, San Francisco, CA, USA 1989
- [179] J. W. Reisch, D. M. Capone, *Elastomerics*, 1991, 123, 4, 18
- [180] L. Xiaohua, K. Maoguing, W. Xinkui, *China Synth. Rubber Ind.*,2001, 24, 3, 147
- [181] S. Chen, L. Chen, w: *Proceedings of the API Annual Technical and Marketing Conference, Polyurethanes 2002*, Salt Lake City, UT, USA 2002
- [182] S. Chen, I. I. Walker, R. M. Wehmeyer, R. H. Whitmarsh, D. C. Molzahn, W. P. Diaris, D.E. Laycock, J. W. Weston, R. J. Elwell, inventors; *Dow Global Technologies Inc.*, assignee; US 6, 642, 423, 2003
- [183] Katalog produktów firmy PCC Rokita
- [184] Katalog produktów firmy Purinova
- [185] L. White, *Urethanes Technology International*, 2009, 26, 5, 22
- [186] H. Lim, *Urethanes Technology International*, 2010, 27, 5, 36
- [187] K. Dębski, J. Magiera, J. Pielichowski, *Polimery*, 2001, 46, 631
- [188] S. Siggia, *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*, New York: J. Wiley; 1963, p.241.
- [189] H. R. Kricheldorf, N. J. Scharnagl, *Macromol Sci-Chem*, 1989,A26, 951-968.
- [190] C.C. Price, W.H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 63, 1773
- [191] J. Ding, F. Heatley, C. Price, C. Booth, *Eur. Polym. J.*, 1991, 27, 895–899
- [192] H. Becker, G. Wagner, *Acta Polymerica*, 1984, 35, 28–32
- [193] J. Ding, F. Heatley, C. Price, C. Booth, *Eur. Polym. J.*, 1991, 27, 895–899
- [194] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, B. Morejko-Buż, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 1065-1070
- [195] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, B. Piekarnik, A. Maercker, *Curr. Org. Chem.*, 2008, 12, 564-575
- [196] S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Słomkowski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007,32, 247
- [197] T. Pretsch, I. Jacob, W. Muller, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, 94, 61

- [198] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 1, 80
- [199] Petrovic Z., Zavargo Z., Flynn J., Macknight W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 51, 1087.
- [200] Janowski B., Pielichowski K., *Thermochimica Acta*, 2008, 478, 51. 12.
- [201] Chattopadhyay D., Webster D, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 1068.
- [202] K. Pielichowski, M. Jancia, E. Hebda, J. Pagacz, J. Pielichowski, B. Marciniec, A. Franczyk, *Polimery*, 2013, 58, 10
- [203] T. Liang-Siong, C. Chuh-Yung, K. Jen-Feng, *Macromolecules*, 1997, 30, 1793-1799
- [204] Pat. USA 6 362 279, 2002
- [205] Król B., Król P.: *Polimery* 2010, 55, 855.
- [206] K. Pielichowski, K. Flejtuch, *Polimery*, 2002, 47(11-12), 784
- [207] L. F. Wang, *Eur. Polym. J.*, 2005, 41, 293
- [208] J. T. Koberstein, L. M. Leung, *Macromolecules*, 1992, 25, 6195-6204
- [209] W. P. Yang, C.W. Macosko, S. T. Wellinghoff, *Polymer*, 1986, 27, 1235
- [210] C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, 2nd ed.; Elsevier, London, New York, 1992
- [211] J. Lubczak, B. Łukasiewicz, *Polimery*, 2012, 57, 11-12
- [212] K. Dae-Hyun, K. Oh-Jin, Y. Seong-Ryul, P. Jong-Shin, C. Byoung, *Fibres and Polymers*, 2007, 8, 155-162

9. Dorobek naukowy

PUBLIKACJE

1. Zbigniew Grobelny, Marek Matlengiewicz, **Justyna Jurek**, Michał Michalak, Danuta Kwapulińska, Andrzej Swinarew, Ewa Schab-Balcerzak, “The influence of macrocyclic ligands and water on propylene oxide polymerization initiated with anhydrous potassium hydroxide in tetrahydrofuran”, *European Polymer Journal*, 2013, 49, 3277-3288
2. Zbigniew Grobelny, Marek Matlengiewicz, Sylwia Golba, **Justyna Jurek-Suliga**, Andrzej Swinarew, Kinga Skrzeczyna, Michał Michalak, Beata Swinarew, “Application of dipotassium glycoxides activated 18-crown-6 for the synthesis of poly(propylene oxide) with increased molar mass”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2015, 20, 206-222
3. Zbigniew Grobelny, Marek Matlengiewicz, Kinga Skrzeczyna, Andrzej Swinarew, Sylwia Golba, **Justyna Jurek-Suliga**, Michał Michalak, Beata Swinarew, “Ring-opening polymerization of lactones initiated with metal hydroxide-activated macrocyclic ligands: determination of mechanism and structure of polymers”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2015, 20, 457-468
4. Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Kinga Skrzeczyna, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, “The influence of crown ether and alcohol on unsaturation and molar mass of poly(propylene oxide)s prepared by use of potassium *t*-butoxide: reinvestigation of chain transfer reactions”, *International Journal of Analytical Chemistry*, dx.doi.org/10.1155/2016/3727062/

PATENTY

Andrzej Swinarew, Zbigniew Grobelny, Tomasz Flak, Jadwiga Gabor, **Justyna Jurek-Suliga**, Marta Łęźniak, Kinga Skrzeczyna, „Sposób otrzymywania polieterów gwiazdzistych oraz zastosowanie soli potasowych cyklicznego polialkoholu, zwłaszcza alkoholu pentawodorotlenowego, w celu otrzymania polieterów gwiazdzistych”, P. 411774 (Patent został udzielony przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej na rzecz Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach w dniu 21 czerwca 2016)

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Kinga Skrzeczyna, Jadwiga Gabor, „Sposób otrzymywania polietero-dioli”, P. 409478
2. Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Kinga Skrzeczyna, Tomasz Flak, „Sposób otrzymywania poli(β -butyrolaktonu)”, P. 409479

3. Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Kinga Skrzeczyna, Marta Łęźniak, „Sposób otrzymywania poli(ϵ -kaprolaktonu)”, P. 409480
4. Andrzej Swinarew, Zbigniew Grobelny, Tomasz Flak, Jadwiga Gabor, **Justyna Jurek-Suliga**, Marta Łęźniak, Kinga Skrzeczyna, „Sposób otrzymywania fotoluminescencyjnych polieterów i politioeterów”, P. 411773
5. Andrzej Swinarew, Zbigniew Grobelny, Tomasz Flak, Jadwiga Gabor, **Justyna Jurek-Suliga**, Marta Łęźniak, Kinga Skrzeczyna, „Sposób otrzymywania polimerów, zwłaszcza polieterów, kompleksujących kationy metali”, P. 411775
6. Zbigniew Grobelny, **Justyna Jurek-Suliga**, Kinga Skrzeczyna, Jadwiga Gabor, Andrzej Swinarew, Marta Łęźniak, „Sposób otrzymywania polieterodiolu”, P.418136

UDZIAŁ W KONFERENCJACH

1. Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek**, Magdalena Szklarska, Bogusław Nowakowski, Paweł Platek, Beata Swinarew, „Size exclusion chromatography in the study of anionic polymerization of selected oxirane and thirane monomers” – XXXIII Sympozjum nt. chromatograficznych metod badania związków organicznych, Szczyrk 2010
2. Andrzej Swinarew, Bogusław Nowakowski, Magdalena Szklarska, Beata Swinarew, Jadwiga Gabor, Andrzej Stolarzewicz, Izabela Fulara, **Justyna Jurek**, „Dehydration and analysis of 18-crown-6 used for anionic polymerization of propylene oxide” - XXXIV Sympozjum nt. chromatograficznych metod badania związków organicznych, Szczyrk 2011
3. **Justyna Jurek**, Zbigniew Grobelny, Marcin Szczepański, Andrzej Swinarew, Sylwia Golba, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, Marek Matlengiewicz, Danuta Kwapulińska, „Influence of macrocyclic ligands and water on propylene oxide polymerization initiated with potassium hydroxide in tetrahydrofuran” - 55 Zjazd PTCh i SIiTPCh, Białystok 2012.
4. **Justyna Jurek**, Zbigniew Grobelny, Marcin Szczepański, Andrzej Swinarew, Sylwia Golba, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, Marek Matlengiewicz, Danuta Kwapulińska, „Study on propylene oxide polymerization initiated with mono- and dipotassium salts of dipropylene glycol considering the influence of 18-crown-6” - 55 Zjazd PTCh i SIiTPCh, Białystok 2012.
5. **Justyna Jurek**, Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, Jadwiga Gabor „Synteza nowych gwiazdzistych oligoetero-polioli z cyklicznym rdzeniem do otrzymywania poliuretanów” - 56 Zjazd PTCh i SIiTPCh, Siedlce 2013.
6. **Justyna Jurek-Suliga**, Zbigniew Grobelny, Marek Matlengiewicz, Andrzej Swinarew, Kinga Skrzeczyna, “New facts concerning propylene oxide ring-opening polymerization initiated with different potassium salts activated 18-crown-6” - 57 Zjazd PTCh i SIiTPCh, Częstochowa 2014.

7. **Justyna Jurek-Suliga**, Zbigniew Grobelny, Marek Matlengiewicz, Michał Michalak, Andrzej Swinarew, Kinga Skrzeczyna, "Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated with alkali metal hydroxides activated macrocyclic ligands-determination of polymers structure by use of MALDI-TOF" - 57 Zjazd PTCh i SIiTPCh, Częstochowa 2014.
8. Zbigniew Grobelny, Marek Matlengiewicz, **Justyna Jurek-Suliga**, Kinga Skrzeczyna, Michał Michalak, Andrzej Swinarew, „Unexpected effect of macrocyclic ligands on unsaturation of poly(propylene oxide)s obtained in presence of potassium *t*-butoxide”, Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT60, Zabrze 2014
9. Zbigniew Grobelny, Marek Matlengiewicz, Andrzej Swinarew, Kinga Skrzeczyna, **Justyna Jurek-Suliga**, „Use of MALDI-TOF and ^{13}C NMR techniques for determination of the structure of poly(β -butyrolactone) obtained with potassium hydroxide activated 18-crown-6”, Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT60, Zabrze 2014
10. Marta Łęźniak, Jadwiga Gabor, Tomasz Flak, Zbigniew Grobelny, **Justyna Jurek-Suliga**, Andrzej Swinarew, “Novel initiation procedure for PU application”, 16th International Conference-School, Palanga 2014
11. Kinga Skrzeczyna, **Justyna Jurek-Suliga**, Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, Tomasz Flak, “Nowe fakty dotyczące polimeryzacji tlenku propylenu i eterów glicydylowych inicjowanej wodorkiem potasu” -58 Zjazd PTCh i SIiTPCh, Gdańsk 2015
12. Kinga Skrzeczyna, **Justyna Jurek-Suliga**, Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, Tomasz Flak, „Określenie przebiegu polimeryzacji tlenku styrenu inicjowanej alkoholami potasu”, 58 Zjazd PTCh i SIiTPCh, Gdańsk 2015
13. Kinga Skrzeczyna, Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, „Preparation and characterization of new star-shaped polyether-pentols from glycidyl ethers”, Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT, Zabrze 2016
14. Kinga Skrzeczyna, Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, “On the chain transfer reactions in the anionic polymerization of oxiranes”, Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT, Zabrze 2016
15. Kinga Skrzeczyna, Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, “The influence of crown ether and alcohol on unsaturation and molar mass of poly(propylene oxide)s”, 59 Zjazd PTChem, Poznań 2016
16. Kinga Skrzeczyna, Zbigniew Grobelny, Andrzej Swinarew, **Justyna Jurek-Suliga**, Jadwiga Gabor, Marta Łęźniak, “Application of monopotassium salt of dipropylene glycol for synthesis of New linear polyether-diols”, 59 Zjazd PTChem, Poznań 2016

DODATKOWE

1. Praktyki przemysłowe w Zakładzie Inżynierii Materiałowej Głównego Instytutu Górnictwa – Katowice, 15- 26 luty 2010
2. Staż w ramach projektu UPGOW (Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy) w Zakładzie Inżynierii Materiałowej Głównego Instytutu Górnictwa – Katowice, 04 maj- 31 lipiec 2010
3. 12-th School-Conference „Advanced Materials and Technologies” and Summer School „European doctorate in physics and chemistry of advanced materials” – Palanga, 27- 31.08. 2010
4. Staż w ramach projektu Erasmus na Kowieńskim Uniwersytecie Technologicznym (Litwa) na Wydziale Technologii Organicznej, prowadzenie projektu badawczego z zakresu syntezy polimerów – Kowno, 01 maj - 31 lipiec 2011

Errata

Justyna Jurek- Suliga

Uzupełnienie do rozprawy doktorskiej pt.

***Opracowanie syntezy nowego gwiaździstego polieteropoliolu do otrzymywania poliuretanów
w oparciu o reakcje modelowe***

Strona	Jest	Powinno być
125	Widmo MALDI-TOF polimeru (26') w zakresie m/z od 1000 do 7000 zawiera dwie serie sygnałów. Sygnały głównej serii, na przykład przy m/z 1488,9, 1836,9 i 2300,5 reprezentują cząsteczki zawierające centralną część pochodzącą od inicjatora jak również pięć ramion PPO z końcowymi grupami OH. Cząsteczki te zawierają 20, 26 i 34 merów tlenu propylenu, odpowiednio, i tworzą addukty z jednym jonem potasu i trzema jonami sodu ($M_{\text{calc}}=1490,0$, 1838,5 i 2303,1, odpowiednio). Druga seria sygnałów, na przykład przy m/z 1357,1, 1936,8 i 2399,7 reprezentują cząsteczki posiadające taką samą budowę i zawierające 18, 28 i 36 merów tlenu propylenu, odpowiednio. Tworzą one addukty z czterema jonami sodu ($M_{\text{calc}}=1357,7$, 1938,5 i 2403,2, odpowiednio).	Widmo MALDI-TOF polimeru (26') w zakresie m/z od 1300 do 2850 zawiera dwie serie sygnałów. Sygnały głównej serii, na przykład przy m/z 1488,9, 1836,9 i 2300,5 reprezentują cząsteczki zawierające centralną część pochodzącą od inicjatora jak również pięć ramion PPO z dwoma końcowymi grupami -OH i trzema grupami -ONa. Cząsteczki te zawierają 20, 26 i 34 merów tlenu propylenu, odpowiednio, i tworzą addukty z jednym jonem potasu ($M_{\text{calc}}=1487,0$, 1835,5 i 2300,1, odpowiednio). Druga seria sygnałów, na przykład przy m/z 1357,1, 1936,8 i 2399,7 reprezentują cząsteczki posiadające taką samą budowę i zawierające 18, 28 i 36 merów tlenu propylenu, odpowiednio. Tworzą one addukty z jonem sodu ($M_{\text{calc}}=1354,7$, 1934,5 i 2399,3, odpowiednio).